Über die Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen.

Preisgekrönte Arbeit

als

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der hohen philosophischen Fakultät
der Universität Rostock

vorgelegt von

Otto Werner
aus Rostock.

Rostock
Adlers Erben, G. m. b. H., Rats- und Universitäts-Buchdruckerei
1925

Vorliegende Arbeit wurde als Bewerbung um die von der hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock für das Jahr 1924 gestellte Preisaufgabe:

„Experimentelle Untersuchung der Dielektrizitätskonstanten von schlecht ionisierenden Medien, Einfluß der Natur und Konzentration darin gelöster Elektrolyte, sowie Vergleich der Versuchsergebnisse mit den Forderungen der Debyeschen Dipoltheorie"

im Dezember 1924 eingereicht und am 28. Februar 1925 mit dem vollen Preise ausgezeichnet. Danach wurde die Arbeit als Inaugural-Dissertation benutzt.

Referent: Herr Professor Dr. P. Walden.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Meiner Mutter.

I. Teil.

Einleitung.

„Neben der chemischen Natur war es hauptsächlich die Dielektrizitätskonstante, welche, einem roten Faden vergleichbar, die Gesamtheit des Verhaltens der Lösungsmittel nicht nur qualitativ, sondern meistenteils auch quantitativ uns zu beschreiben und zu erfassen gestattete."
(P. Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen.)

Überblickt man das ganze Gebiet der nichtwässerigen Lösungsmittel; so bedeutet es wohl keine Übertreibung, wenn man sagt, daß nichts so sehr geeignet ist ein einigendes Moment in die verwirrende Fülle der Erscheinungen zu tragen, wie die Betrachtung der Dielektrizitätskonstante.

Während die Erforschung der Dielektrizitätskonstanten (im folgenden immer als D-K. oder auch als D-Konstanten bezeichnet) der reinen Solventien Anlaß zu einer reichhaltigen Literatur gegeben hat, sind die Angaben über die D-Konstanten von Salzlösungen verhältnismäßig spärlich. Zudem sind diese Angaben so widersprechender Natur, daß man diese Frage wohl auch heute noch weitgehend als ungeklärt bezeichnen darf.

Die vorliegende Arbeit versucht einen Beitrag zu diesem Fragenkomplex zu liefern. Ihr Gegenstand ist die Erforschung der D-Konstanten von Systemen, die durch Auflösung von Salzen in vornehmlich schwach ionisierenden Medien entstehen. Der theoretische Teil sucht eine Deutung der beobachteten Erscheinungen im Sinne der mo-

dernen Anschauungen über den Bau der Dielektrika, insbesondere im Sinne der Debyeschen Dipoltheorie zu geben.

Von einer eingehenden Behandlung der historischen Seite des Problems, sowie von einer kritischen Beleuchtung der bisher zur Verwendung gelangten Untersuchungsmethoden kann hier abgesehen werden, da ein kritisches Referat hierüber bereits in einer Arbeit von Walden und Ulich[1]) vorhanden ist. Es möge genügen, an dieser Stelle nur die Namen der hauptsächlichsten Autoren zu nennen. Die Fragestellung lautet immer: Wie ändert sich die D-K. eines Lösungsmittels mit der Konzentration eines darin gelösten Elektrolyten? Wie schon bemerkt, sind die auf diese Frage erteilten Antworten sehr mannigfaltig und widersprechend. Cohn[2]) findet, „daß für verdünnte wässerige Kochsalzlösungen die Zunahme des elektrischen Brechungsexponenten (und damit auch der D-K.) mit dem Salzgehalt sicher verbürgt ist."

Ihm glaubt Nernst[3]) widersprechen zu müssen, welcher findet, „daß nach den bisherigen Erfahrungen der Zusatz von kleinen Mengen fremder Substanzen zu einem Dielektrikum, die seine galvanische Leitfähigkeit bereits stark vergrößern, ohne merklichen Einfluß auf seine dielektrische Leitfähigkeit ist." Zu einem ähnlichen Resultat kommt Drude[4]) bei Messungen nach seiner Methode an wässerigen Lösungen von $CuSO_4$ und NaCl. Im Gegensatz dazu findet wieder Smale[5]) nach der elektrometischen Methode eine bedeutende Zunahme der D-K. wässeriger Salzlösungen mit zunehmender Konzentration.

Wiederum im Gegensatz zu Smale kann der nach derselben Methode arbeitende Forest Palmer[6]) keine Änderung der D-K. des Wassers durch Auflösung von $CuSO_4$

---

[1]) Walden und Ulich, Ztschr. phys. Chem. 110, 43, 1924.
[2]) Cohn, Wied. Ann. 45, 370, 1892.
[3]) Nernst, Ztschr. phys. Chem. 14, 647, 1894.
[4]) Drude, Wied. Ann. 59, 51, 1896.
[5]) Smale, ebenda 60, 627, 1897.
[6]) Forest Palmer, Ztschr. phys. Chem. 41, 501, 1902.

und K Cl finden. Zu dem gleichen Resultat kommen Coolidge[1]) und Eichwald[2]).

In ein neues Stadium tritt die Behandlung des Problems durch die Untersuchungen von P. Walden[3]) an schwach ionisierenden Medien wie Chloroform, Methylenchlorid, Ameisensäureäthylester u. a. Als Elektrolyte dienen die hauptsächlich von Walden zu seinen Messungen in nicht wässerigen Lösungen verwendeten mehrfach alkylierten Ammoniumbasen. Er findet durchweg eine bedeutende Zunahme der D-K. der Lösung gegenüber derjenigen des Lösungsmittels.

Die Erörterung der Frage ruhte dann längere Zeit, und erst in den letzten Jahren haben sich wieder einige Autoren ihr zugewandt. Hier sind zu nennen R. Fürth[4]), der jedoch fast ausschließlich Nichtelektrolyte in wässeriger Lösung untersucht, und wie zu erwarten war, vielfach beträchtliche Abnahmen der D-K. mit zunehmender Konzentration findet. Ferner zitiere ich Blüh[5]), der bei wässerigen Lösungen von Sulfanilsäure, Methylorange, o- und p-Aminobenzoesäure, sowie von Hippursäure eine Zunahme der D-K. mit zunehmender Konzentration findet. Er bringt diese Erscheinung mit der Bildung von Zwitterionen in Zusammenhang. Ferner sind die Arbeiten von Errera[6]) zu nennen, der bei der Untersuchung von V_2O_5-Hydrosolen eine sehr beträchtliche Zunahme der D-K. gegenüber der des reinen Lösungsmittels findet.

Schließlich muß hier auch die Arbeit von Lattey[7]) erwähnt werden, der unter Anbringung von Korrekturen eine erhebliche Abnahme der D-K. von wässerigen Lösungen von K Cl, $CuSO_4$ und Tetraäthylammonium-Naphtalin-β-

[1]) Coolidge, Wied. Ann. 69, 125, 1899.
[2]) Eichwald, ebenda 62, 571, 1897.
[3]) Walden, Bulletin Acad. soc. Petersburg 305 u. 1055, 1912.
[4]) R. Fürth, Ann. Phys. 70, 63, 1923.
[5]) Blüh, Ztschr. phys. Chem. 106, 341, 1923.
[6]) Errera, Kolloid. Ztschr. 31, 59, 1922; 32, 157, 240, 373, 1923.
[7]) Lattey, Phil. Mag. 41, 829, 1921.

Sulfonat findet. Zu dem gleichen Resultat gelangt ganz neuerdings auch Sommer[1]), der ebenfalls mit wässerigen Lösungen von KCl und NaCl nach einer verbesserten Brückenmethode operiert. Auch er findet eine Abnahme der D-K. mit zunehmender Konzentration.

Auf den Versuch einer quantitativen Erfassung dieser Erscheinung durch Blüh[2]) sei an dieser Stelle nur verwiesen.[3])

Geht man nun an die experimentelle Behandlung dieser Frage, so macht die Entscheidung für oder wider eine bestimmte Methode einige Schwierigkeiten. Aus später zu erörternden Gründen erwiesen sich die bisherigen Methoden zur Bestimmung von D-Konstanten in ihrer Anwendung auf das Gebiet der Lösungen als wenig geeignet; ich war daher genötigt unter Verwendung der vorhandenen Hilfsmittel eine neue Methode auszuarbeiten, die eine verhältnismäßig rasche Bestimmung der D-Konstanten von Elektrolytlösungen mit einer für den vorliegenden Zweck hinreichenden Genauigkeit gestattete.

Die Anforderungen, die an eine solche Methode zu stellen sind, sind durch folgende Erwägungen gegeben:

1. Im Gegensatz zu den reinen Solventien, die größtenteils dielektrisch nahezu verlustlose Isolatoren darstellen, haben wir es im vorliegenden Falle mit vielfach recht gut leitenden Lösungen zu tun.

Diese Leitfähigkeit bedingt Verluste, indem die elektrische Energie in dem leitenden Dielektrikum z. T. in Joulesche Wärme verwandelt wird. Es folgt daraus, daß versucht werden muß, diese Verluste auf ein Minimum herabzudrücken. Man erreicht dies Ziel durch Anwendung hoher Frequenzen (s. w. u.).

---

[1]) Sommer, Diss. Berlin 1923.
[2]) Blüh, Ztschr. f. Phys. 25, 220, 1924.
[3]) Eine Ergänzung dieser Zusammenstellung bis 1925 findet sich in der ausführlichen Mitteilung von Walden, Ulich und Werner, Ztschr. phys. Chem. 116, 283, 1925.

2. Die Methode muß dabei womöglich gestatten, Unterschiede in der D-K. von etwa 0,5 % im Durchschnitt festzustellen, d. h. eine Genauigkeit, die derjenigen der sog. ersten Drudeschen Methode gleichkommt oder sie noch übertrifft; dabei darf sie jedoch nicht auf so große Flüßigkeitsmengen angewiesen sein, wie die erste Drudesche Methode.

Theoretisch liegen die Verhältnisse folgendermaßen:

Für ein ideal nicht leitendes Dielektrikum[1]) ($\sigma = 0$) ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Schwingungen

$$V = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon}} \text{ und } \varkappa = 0$$

Hier bedeutet σ die Leitfähigkeit, V ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, c ist eine Konstante (numerisch gleich der Lichtgeschwindigkeit), ε ist die D-K. und $\varkappa$ der Absorptionsindex. Das Verhältnis $\frac{c}{V} = \frac{\lambda}{\lambda^1} = n$ bedeutet den Brechungsindex, der, wie aus der Gleichung zu ersehen ist, gleich dem Verhältnis der Wellenlänge λ im Vakuum zu der Wellenänge λ^1 im Dielektrikum ist.

Mit der D-K ist dieser Brechungsexponent durch den bekannten Maxwellschen Ausdruck $n^2 = \varepsilon$ verbunden.

Auf dieser Tatsache beruht die Bestimmung der D-K. nach der sog. ersten Drudeschen Methode[2]).

Anders werden die Verhältnisse, wenn wir es mit einem leitenden Dielektrikum zu tun haben, wenn also $\sigma > 0$ ist. Die Amplitude der Schwingung wird geschwächt, und wir erhalten die von Drude als „normal" bezeichnete Absorption.

---

[1]) Das Folgende nach Grätz, Handb. d. Phys. I.
[2]) Drude, Ztschr. phys. Chem. 23, 308, 1897.

Der Ausdruck für den Absorptionsindex nimmt nunmehr folgende Form an:

$$\varkappa = \frac{\frac{2\sigma}{\varepsilon\nu}}{1 + \sqrt{1 + \left(\frac{2\sigma}{\varepsilon\nu}\right)^2}}$$

und für die D-K. ε erhalten wir

$$\varepsilon = n^2 (1 - \varkappa^2).$$

Aus obiger Formel für den Absorptionsindex ersieht man ohne weiteres, daß die durch die Leitfähigkeit bedingte Absorption der elektrischen Energie um so geringer ist, je höher die Frequenz ν ist.

Hieraus ergibt sich für die Untersuchung leitender Dielektrika, daß die Messungen um so weniger durch Absorption beeinträchtigt werden, je höhere Frequenzen bei der Messung zur Anwendung gebracht werden.

Überblickt man die vorhandenen Methoden, so scheiden zunächst diejenigen aus, die, wie die Nernstsche Methode[1]), auf die Verwendung verhältnismäßig langer Wellen angewiesen sind. Zwar wird bei der Nernstschen Brückenmethode die Leitfähigkeit bis zu einem gewissen Grade bei der Messung durch parallel geschaltete Widerstände kompensiert; die untere Grenze der Wellenlänge jedoch, die noch in der Nernstschen Brücke anwendbar ist, dürfte bei 300—400 m liegen[2]). Bei noch kürzeren Wellen machen sich die z. B. durch Impedanz bewirkten Störungen bereits zu sehr bemerkbar; schon geringe, bei dieser Methode gar nicht zu vermeidende Änderungen in der Lage der Verbindungsdrähte würden zu erheblichen Fehlern Anlaß geben.

---

[1]) Nernst, Zeitschr. phys. Chem. 14, 622, 1894; sowie Wied. Ann. 60, 600, 1897.

[2]) Joachim, Ann. Phys. 60, 570, 1919.

Weit günstiger als die Nernstsche Methode ist die Drudesche Methode (s. o.) Diese arbeitet mit Lecherschen Drahtwellen, von der Größenordnung ca. 0,75 m. Leider ist jedoch eine Anwendung der ersten Drudeschen Methode, die sonst recht genaue Resultate zeitigt, und die vor allem auch absolute Werte liefert, wegen der dabei benötigten großen Substanzmengen auf den vorliegenden Fall nicht anwendbar.

So blieb noch die sog. zweite Drudesche Methode. Da der alte Blondelotsche Erreger nur sehr stark gedämpfte Schwingungen aussendet, die zudem noch sehr unregelmäßig sind, sollte eine Löschfunkenstrecke als Erreger Verwendung finden. Es stellte sich indessen heraus, daß der anfangs verwendete Leimbachsender[1]) kein Löschfunkensender ist, sondern nur gewöhnliche Herzsche Oscillationen erzeugt, die einer Abstimmung nicht fähig sind. Dies Ergebnis steht übrigens in Übereinstimmung mit der von G. Mie[2]) am Leimbachsender geübten Kritik.

Aus diesem Grunde wurde die zweite Drudesche Methode verlassen; hinzu kommt noch, daß auch die mit dieser Methode zu erzielende Genauigkeit sehr zu wünschen übrig läßt; sie beträgt nur etwa 1—3 %[3]).

Inzwischen waren mir von der Gesellschaft für drahtlose Telegraphie[4]) in zuvorkommender Weise zwei Elektronenröhren zur Verfügung gestellt worden, so daß ich nunmehr unter Verwendung dieses modernsten Hilfsmittels an die Messungen herangehen konnte.

---

[1]) Leimbach, Phys. Ztschr. z. B. 15, 733, 1914.
[2]) G. Mie, ebenda 14, 723, 1913.
[3]) Auf eine Modifikation der zweiten Drudeschen Methode durch Falkenberg (Ann. Phys. 61, 145, 1920) sei hier nur verwiesen.
[4]) Es sei mir gestattet, der Gesellschaft für drahtlose Telegraphie, insbes. Herrn Dr. Meißner auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Die große Konstanz der mit einem Röhrensender zu erzeugenden Schwingungen legt die Verwendung einer Resonanzmethode nahe.

Resonanzmethoden zur Bestimmung von D-Konstanten sind von verschiedenen Seiten vorgeschlagen worden.

Ich zitiere Tank[1]), Falkenberg (l. c.), Theodortschick[2]), Lattey[3]). Der von mir endgültig verwendeten Methode am nächsten kommen die von Theodortschick und Lattey; Theodortschicks Methode hat jedoch den Nachteil, das bei ihr das als Detektor dienende Thermokreuz direkt im Schwingungskreis liegt. Hierdurch werden die Schwingungen von vornherein sehr stark gedämpft. Auch Latteys Anordnung ließ sich nicht direkt übertragen, da sie in der von ihm angegebenen Form nur für längere Wellen anwendbar ist.

Das Hauptaugenmerk mußte ich zunächst dem Primär- oder Sendekreis zuwenden. Wie schon erwähnt, war es mein Bestreben, mit möglichst hohen Frequenzen zu arbeiten. Nun ist aber die Erzeugung kurzer Wellen mit Hilfe von Röhren mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Diese Schwierigkeiten liegen in der unvermeidlichen Selbstinduktion der Zuleitungen und der meist nicht unbeträchtlichen Eigenkapazität von Anodenblechen, Gitter und Glühfäden gegeneinander.

Nach der Thomsonschen Formel für die Eigenschwingung von Kondensatorkreisen

$$\nu = \frac{1}{2\pi\sqrt{L \cdot C}}$$

ist die Frequenz umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Kapazität C und der Selbstinduktion L, d. h. je

---

[1]) Tank, Phys. Ztschr. 17, 114, 1916.
[2]) Theodortschick, ebenda 23, 344, 1922.
[3]) Lattey, Phil. Mag. 41, 829, 1921.

kleiner Kapazität und Selbstinduktion sind, um so kürzer ist die Wellenlänge.

Wie eben bemerkt, ist nun selbst bei Vermeidung jeglicher äußerer Kapazitäten und Selbstinduktivitäten die Frequenz nicht über das durch die Eigenkapazität und Selbstinduktivität der Röhren nebst Zuleitungen gegebene Maß hinaus zu erhöhen.

Abgesehen von der Barkhausenschen Methode zur Erzeugung kurzer Wellen[1]), auf die hier jedoch nicht eingegangen werden kann, und von deren Anwendung ich absehen mußte, da mir keine geeigneten Spezialröhren hierfür zur Verfügung standen, kommt für den vorliegenden Zweck nur die Schaltung nach Holborn[2]) in Frage. Die mit dieser Schaltung zu erzielenden Wellen haben eine Länge von ca. 3 bis 6 m.

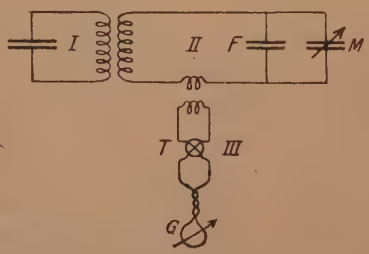
Ehe ich nun auf die näheren Einzelheiten der Methode eingehe, muß ich noch einige Worte allgemeiner Natur vorausschicken. Das Prinzip einer jeden Resonanzmethode ist folgendes. Die Schwingungen werden im Primär- oder Sendekreis erzeugt. Diese erregen einen mehr oder weniger lose damit gekoppelten aus Kapazität und Selbstinduktion bestehenden Sekundär- oder Resonanzkreis. Ist die sich aus der Thomsonschen Formel ergebende Eigenfrequenz des Resonanzkreises gleich der auftreffenden Frequenz, so entstehen im Sekundärkreis Schwingungen maximaler Amplitude, die durch einen mit einem Galvanometer oder dergl. in Verbindung stehenden Detektor angezeigt werden[3]).

Die Einstellung der Resonanzlage geschieht durch Veränderung der Kapazität des Resonanzkreises, d. h. mit Hilfe eines variablen Kondensators. Parallel zu diesem variablen Kondensator liegt der mit der zu messenden Flüssigkeit

---

[1] Barkhausen und Kurz, Phys. Ztschr. 21, 1, 1920.
[2]) Holborn, Ztschr. f. Phys. 6, 328, 1921.
[3]) Von dem Einfluß der gegenseitigen Induktion der beiden Kreise, sowie von ihrer Dämpfung, die als Korrektionsglieder in die Formel eingehen (s. w. u.), sei hier abgesehen.

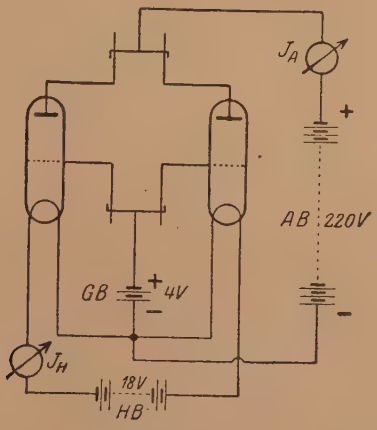
gefüllte Kondensator. Die Kapazität eines Kondensators ist nun aber um so größer, je größer die D-K. des zwischen den Belegungen befindlichen Mediums ist. Die Kapazität ist somit ein direktes Maß für die D-K. Hat man z. B. zuerst mit dem mit Luft gefüllten Kondensator auf Resonanz eingestellt und bringt man dann ein Medium mit höherer D-K. zwischen die Belegungen, so muß die Kapazität des variablen Kondensators um einen äquivalenten, an einer Skala abzulesenden Teil vermindert werden. Eicht man den variablen Kondensator in absoluten Einheiten, so kann man auf diese Weise auch die absoluten Werte der D-K. erhalten. (Man muß hierbei jedoch auch die Kapazität der Zuleitungen usw. berücksichtigen.) Oder aber, man eicht den variablen Kondensator mit Hilfe von Flüssigkeiten bekannter D-K., und kann nun ohne Schwierigkeit die D-Konstanten der zu untersuchenden Flüssigkeit aus der Eichkurve entnehmen. Man erhält so natürlich nur relative Werte. So läuft die Bestimmung der D-Konstanten auf eine verhältnismäßig einfache Kapazitätsvergleichung hinaus.



Obenstehende Skizze möge ein schematisches Bild der Anordnung geben. I und II bedeuten Primär- und Sekundärkreis, III ist der mit dem Galvanometer G in Verbindung stehende Detektorkreis. T ist ein Vakuumthermoelement. F der Flüssigkeitskondensator, M der variable Kondensator. Ich komme nun zu der Besprechung der einzelnen Teile der Apparatur.

§ 1. Der Primärkreis.

Die Erzeugung der Schwingungen geschah, wie schon oben erwähnt, nach der Holbornschen Methode. Ich gebe hier das Schaltungsschema wieder.



Das Charakteristische dieser Methode ist, daß bei ihr keinerlei erhebliche äußere Kapazitäten und Selbstinduktivitäten auftreten, daß vielmehr das gesamte schwingungsfähige System durch die verteilte Kapazität und Selbstinduktion der Zuleitungen und der Röhren selbst gebildet wird. Die beiden Röhren arbeiten im Gegentakt. An den Gittern und Anoden liegt je ein Paralleldrahtsystem, auf dem durch verschiebbare Brücken beliebige Drahtlängen abgegriffen werden können. Hierdurch wird eine Änderung der Wellenlänge innerhalb eines gewissen Bereichs ermöglicht. Die Zuleitungen liegen an den Brückenmitten. Damit die Wellenlänge von der Heizung möglichst unabhängig ist, ist es zweckmäßig, die Gitterleitung soweit zu verkürzen, daß der Anodenstrom ein Minimum wird.

Der Verkleinerung der Wellenlänge etwa durch weitgehende Verkürzung der Anodenleitung ist eine Grenze gesetzt durch folgende Tatsachen: bei derartig kurzen

Wellen, wie den hier verwendeten, bedarf es keiner besonderen Rückkoppelung zur Erregung der Schwingungen. Die bereits vorhandene verteilte Kapazität und Selbstinduktion des Systems erfüllt vielmehr schon diesen Zweck; die dauernde Aufrechterhaltung der Schwingungen hängt von dem Festigkeitsgrade der Rückkoppelung ab. Die Festigkeit der Rückkoppelung aber wird durch Verkürzung der Anoden- und der Gitterleitung vermindert. Wird hier ein gewisser Wert unterschritten, so können die Schwingungen nicht mehr aufrecht erhalten werden, die Amplitude nimmt immer mehr ab und die Schwingung verklingt.

In geringem Maße kann man die Kapazität des Systems, und damit die Wellenlänge, dadurch vermindern, daß man die Sockel von den Röhren abnimmt und die Zuleitungen in Form von Kupferbändern bis dicht an die Einschmelzstellen heranführt.

Das Gitter erhielt bei meiner Anordnung eine positive Vorspannung von 4 Volt. (Nebenbei bemerkt ist die Intensität der Schwingungen in hohem Maße von der Güte der Gitterakkumulatoren abhängig.) Die beiden Röhren waren zwei R-S I_2-Röhren von Siemens und Halske. Der Heizstrom betrug 2,8 Amp. Unter diesen Umständen floß bei einer Anodenspannung von 220 Volt ein Anodenstrom von ca. 50 Milliamp. Die Konstanz der Heizspannung wurde außer an einem parallel geschalteten in der Figur nicht gezeichneten Spannungsmesser durch Beobachtung der Konstanz des Anodenstroms am Milliampèremeter kontrolliert. Die Anodenspannung wurde der städtischen Leitung entnommen.[1])

Um große Spannungsschwankungen aufzufangen und Wechselströme von der Leitung abzudrosseln, wurde ein Drosselsatz in die Anodenleitung gelegt. Zum Schutz des

[1]) Später verwendete ich eine Hochspannungsakkumulatorenbatterie.

Milliampèremeters befand sich hier auch noch ein Glühlamlampenwiderstand.

Die Spannungsverteilung längs der Drahtleitungen kann mit Hilfe eines in einen Drahtring eingefügten 3,5 Volt Glühlämpchens, wie es für Taschenlampenbatterien gebräuchlich ist, nachgewiesen werden. An den Brückenmitten liegt ein Spannungsbauch. Hier leuchtet das Lämpchen am hellsten auf.

Die Wellenlänge wurde aus praktischen Gründen auf 4,5 m eingestellt. Sie wurde mittels einer induktiv gekoppelten Drahtleitung gemessen; diese war durch die Stube gespannt. Der Abstand der beiden Drähte betrug 2 cm. Die Spannungsbäuche konnten mühelos mit einem kleinen Lämpchen festgestellt werden, wie sie für medizinische Zwecke hergestellt werden. Es wurde mit zwei Drahtösen direkt auf die Drahtleitung gehängt. An den Spannungsbäuchen leuchtete es hell und scharf auf. Der Abstand zwischen zwei Stellen maximalen Leuchtens beträgt ½ Wellenlänge.

Genauer kann man die Wellenlänge mit Hilfe irgend eines Detektors, z. B. eines Thermoelements feststellen, doch war eine größere Genauigkeit für den vorliegenden Zweck nicht erforderlich.

§ 2. **Der Resonanzkreis.**

Der zweite Teil der Apparatur ist der Resonanzkreis; er besteht aus Kapazität und Selbstinduktion. Seine Koppelung mit dem Primärkreis ist verhältnismäßig lose.

Wie schon eingangs erwähnt, erlaubt es das Arbeiten mit Elektronenröhren eine große Meßgenauigkeit zu erzielen. Die genaueste Methode ist in einem solchen Falle zweifellos eine Schwebungsmethode. Das Prinzip ist hier, daß außer dem Generatorkreis und dem Resonanzkreis noch ein dritter Schwingungskreis vorhanden ist, der dem Resonanzkreis Schwingungen von etwas kleinerer oder größerer Amplitude

überlagert, so daß Schwebungen oder Interferenzen im hörbaren Gebiet entstehen. Man stellt den Resonanzkreis nun entweder auf Schwebungsfreiheit ein, oder man mißt, wie z. B. Herweg[1]), die Zahl der Schwebungen mit der Stoppuhr. Mit Hilfe einer solchen Schwebungsmethode kann man, wie z. B. Falkenberg (l c.) noch Kapazitätsänderungen von der Größenordnung 10^{-8} messen.

Die Anwendung einer Interferenzmethode ist nun leider, wenigstens vorläufig noch, an das Gebiet der mittleren und langen Wellen gebunden, denn die Empfindlichkeit dieser Methode nimmt um so mehr zu, je größer die Frequenzen werden, mit denen man arbeitet. Bei den sehr kurzen Wellen, mit denen ich zu arbeiten genötigt war, mußte daher diese Methode ganz ausscheiden. Schon die geringsten, gar nicht zu vermeidenden und völlig unkontrollierbaren äußeren Kapazitätsänderungen bewirken Frequenzänderungen, die zu bedeutenden Fehlern Anlaß geben und unter Umständen die Messungen gänzlich unmöglich machen können. Zudem waren die zu erwartenden Kapazitätsänderungen verhältnismäßig groß, so daß eine so außerordentliche Genauigkeit nicht entfernt erforderlich schien.

Um es noch einmal zusammenzufassen: wo es sich um die Messung sehr kleiner Kapazitätsänderungen im Gebiete langer Wellen, z. B. unter der Einwirkung des Druckes (Falkenberg[2])) oder eines elektrischen Feldes (Herweg[3]), handelt, ist die Verwendung einer Schwebungsmethode geboten.

Im vorliegenden Falle jedoch mußte sie ausscheiden, wobei freilich eine etwas geringere Meßgenauigkeit mit in Kauf genommen werden mußte.

Bei der von mir endlich verwendeten Anordnung ist folgendes hervorzuheben: Um innerhalb des Resonanz-

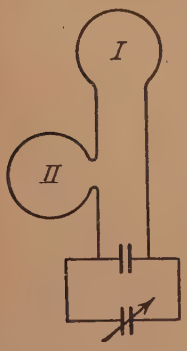
---

[1]) Herweg, Verh. d. D. Phys. Ges. 21, 572, 1919.
[2]) Falkenberg, Ann. Phys. 61, 145, 1920.
[3]) Herweg, Ztschr. f. Phys. 3, 36, 1920.

bereiches zu bleiben, mußten entsprechend der Thomsonschen Formel

$$\nu = \frac{1}{2\pi\sqrt{L \cdot C}}$$

bei den von mir verwendeten hohen Frequenzen Kapazität und Selbstinduktion des Resonanzkreiess sehr klein gehalten werden. Nebenstehend schematisch skizzierte Anordnung erwies sich als besonders zweckmäßig. Die Selbstinduktion des Schwingungskreises wurde gebildet durch zwei einfache Drahtringe I und II, die in der gezeichneten Form mit dem Meßkondensator verbunden waren. Sie bestanden aus 2,0 mm starkem emaillierten Kupferdraht. Der Ring I diente zur Koppelung mit dem Sendekreis, während der Ring II die Koppelung mit dem Detektorkreis vermittelte. Der Durchmesser der Ringe betrug ca. 7 cm. Der Ring I befand sich senkrecht über dem Ende der Anodenleitung in einem festen Koppelungsabstand von ca. 6 cm.



§ 3. **Beschreibung des Meßkondensators.**

Im Verlaufe der Arbeit sind im ganzen drei Kondensatortypen zur Verwendung gelangt. Von diesen gestattete der letzte Kondensator die genauesten Messungen. Er soll im folgenden näher beschrieben werden. Die beiden ersten Kondensatoren waren einander prinzipiell völlig gleich, während der dritte Kondensator etwas abweichend davon konstruiert war. Der erste Kondensator war nach dem Muster eines Drehkondensators gebaut, indem bei ihm zwei Kreissektoren entsprechender Größe gegeneinander verdreht wurden. Hierbei konnte der Drehungswinkel an einer Skala mit Nonius abgelesen werden. Die zweite Kondensatortype war nur insofern abweichend gebaut, als die Platten nicht mehr gegeneinander verdreht, sondern gegeneinander ver-

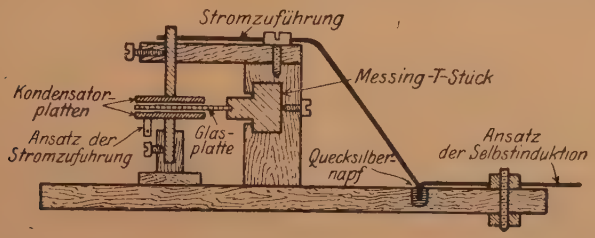
schoben wurden. Gegenüber dem ersten Kondensator hatte sich die Meßgenauigkeit etwa verdreifacht. Beim dritten Kondensator endlich geschah die Veränderung der Kapazität durch Einschieben einer Glasplatte zwischen die beiden feststehenden Kondensatorplatten. Die Meßgenauigkeit war wiederum doppelt so groß wie beim zweiten Kondensator.

Allgemein sei hier bemerkt, daß die Dämpfung der Schwingungen in einem Kondensatorkreis um so geringer ist, je weniger Metallteile beim Aufbau des Kondensators verwendet werden. Die geringste Dämpfung und damit die schärfste Resonanzkurve würde man also erreichen, wenn man den Kondensator (natürlich mit Ausnahme der beiden Belegungen, die ja aus Metall sein müssen), ganz aus Isoliermaterial aufbauen könnte. In diesem Bestreben kommt man aber in Konflikt mit der anderen Forderung, die an einen solchen Apparat zu stellen ist, mit der Meßgenauigkeit. Durch die ausschließliche Verwendung von Isoliermaterial (schlecht zu verarbeitendem Glas oder elastischem Hartgummi u. dergl.) wird die Stabilität des ganzen Systems in hohem Maße herabgesetzt, so daß schließlich die Genauigkeit der Einstellung darunter leidet.

Aus diesem Grunde ist man immer genötigt, ein Kompromiß zu schließen. Es gilt ein Optimum zu finden hinsichtlich der Verwendung von Metallteilen, das gegeben ist durch ein Minimum an Dämpfung bei einem Maximum an Genauigkeit.

Der endlich zur Verwendung gelangte dritte Kondensator war folgendermaßen konstruiert. Auf einer starken Hartgummiplatte montiert, stehen die beiden Kondensatorplatten einander in einem Abstande von 2 mm in horizontaler Stellung gegenüber. Dieser Abstand kann zwecks Veränderung der maximalen Kapazität innerhalb gewisser Grenzen mit Hilfe von Stellschrauben variiert werden. Die Plattengröße beträgt 2 mal 1,5 cm. Zwischen diesen beiden Platten ist ein Glasplättchen von 0,8 mm Dicke und

entsprechender Fläche verschieblich angebracht. Es ist in ein T-förmiges Messingstück eingelassen, das in einer ebenso geformten Aussparung eines Hartgummiblocks gleitet. Die Vorwärtsbewegung der Platte erfolgt mit Hilfe einer Schraubenspindel, die mit einem Gewinde von 1 mm Ganghöhe versehen ist. Koaxial ist auf ihr eine in 100 Teile geteilte Trommel angebracht, deren ganze Umdrehungen an



einem Millimeterstabe abgelesen werden können. Bei einer Ganghöhe von 1 mm im Gewinde entspricht somit die Umdrehung von einem Skalenteil einer Vorwärtsbewegung der Glasplatte um 1/100 mm. Als rücktreibende Kraft wirkt eine der Schraubenspindel auf der anderen Seite senkrecht gegenüberstehende, an dem Messing-T-Stück angreifende Feder.

Obenstehendes Schema zeigt den Apparat in der Seitenansicht. Die Drehung der Schraubenspindel erfolgt mit Hilfe einer Stangenübertragung aus etwa 1 m Entfernung, um unkontrollierbare kapazitive Einflüsse des Experimentierenden zu vermeiden.

Die Änderung der maximalen Kapazität des Kondensators (bei voll eingeschobener Glasplatte) kann leicht durch Veränderung des Abstandes der beiden Belegungen bewerkstelligt werden. Die Meßgenauigkeit nimmt zu mit der Vergrößerung des Plattenabstandes einerseits, und mit der Verminderung der Dicke der Glasplatte andererseits, da eine gleiche Verschiebung eine um so geringere Veränderung der Kapazität bewirkt, je dünner die Glasplatte ist, bezw. je größer der Abstand der Kondensatorplatten ist. Der Er-

höhung der Meßgenauigkeit ist jedoch eine Grenze gesetzt durch die gleichzeitig zunehmende Verflachung der Resonanzkurve im Resonanzpunkt. Die Bestimmung des Resonanzpunktes wird auf diese Weise schließlich unmöglich gemacht.

Für die Bestimmung von D-Konstanten unterhalb von $\varepsilon = 10$ betrug die maximale Kapazität des Kondensators etwa 5 cm. Die angegebenen Dimensionen haben sich praktisch am besten bewährt[1]).

Die Zuleitung des Stromes zu den Kondensatorplatten erfolgte durch starke Kupferdrähte, die an den Platten fest angelötet waren. Die Enden dieser Drähte mündeten in kleinen Quecksilbernäpfen, in welche der Flüssigkeitskondensator eingehängt werden konnte (s. w. u.) Hier waren auch die Enden der Selbstinduktion angeschlossen.

Ein Bild von der Genauigkeit der vorliegenden Anordnung geben die weiter unten mitgeteilten Versuchsdaten.

§ 4. **Der Flüssigkeitskondensator.**

Ich möchte hier einige Worte allgemeiner Natur über die bei derartigen Messungen verwendeten Flüssigkeitskondensatoren einschalten.

Für die beste und meiner Ansicht nach einwandfreieste Form halte ich die von Nernst (l. c.) vorgeschlagene. Ich muß an dieser Stelle auf die anscheinend viel zu wenig beachteten Ausführungen von Nernst[2]) verweisen, in denen er die verschiedenen möglichen Formen von Flüssigkeitskondensatoren bespricht.

Abzulehnen sind nach Nernst von vorneherein Kondensatoren, die Gefäßen zur Bestimmung der Leitfähigkeit nachgebildet sind. Diese sind meist in der Weise konstruiert,

---

[1]) Der Kondensator wurde von Herrn Universitätsmechaniker Fischer in Rostock gebaut.

[2]) Nernst, Ztschr. Phys. Chem. 14, 633, 1894.

daß die Zuleitungsdrähte zu den Enden der Elektroden in Glas eingeschmolzen sind, und daß dies System dann wieder in die zu messende Flüssigkeit eintaucht: „Dann bilden sich an den Flüssigkeitsstellen, die die Glasumhüllungen umgeben, verhältnismäßig starke kondensatorische Ladungen aus, die durch das Schema

Leitendes	Dielektrikum	Leitende	Dielektrikum	Leitendes
Platin	Glas	Flüssigkeit	Glas	Platin

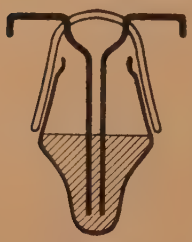
sofort verständlich werden, die aber mit der D-K. der Flüssigkeit in keiner Beziehung stehen.“ Unter diese Kategorie von nach Nernst zu verwerfenden Gefäßen fallen auch die von Drude bei seinen Messungen verwendeten Kölbchen. Auch hier tritt die beanstandete Kombination Platin, Glas, leitende Flüssigkeit auf, wie aus nebenstehender Figur leicht zu ersehen ist. Die Fehler sind bei dieser Form jedoch nur gering, vor allem, wenn man es mit sehr schlecht leitenden Lösungen zu tun hat. So kommt Nernst schließlich zu der bekannten Form seines Kondensators, bei dem die äußere Belegung zugleich als Trog dient, in den die obere Platte hineinragt. Zum Schluß faßt Nernst seine Betrachtungen in die Worte zusammen: „Allgemein kann man sagen, daß nur solche Kondensatoren einwandfrei gebaut sind, bei denen nirgends ein Schneiden der galvanischen Stromlinien und der elektrostatischen Kraftlinien stattfindet, sondern beide durchaus parallel verlaufen.“

Leider konnte ich bei meinen Messungen nicht den Nernstschen Kondensator verwenden, da seine Kapazität zu groß ist, und über den mir durch meine Wellenlänge vorgeschriebenen Kapazitätsbereich hinausgeht. Andernfalls hätte ich seine Dimensionen so weit verringern müssen, daß das Arbeiten damit sehr erschwert worden wäre. So war ich genötigt, auf eine bereits von Drude vorgeschlagene, später auch von Fürth[1]) zur Anwendung gebrachte Form

[1]) Fürth, Ann. Phys. 70, 63, 1923.

zurückzugehen. Diese vermeidet das Zusammentreffen der drei beanstandeten Materialien, indem die als Belegungen dienenden starken Platindrähte wohl in den Glasdeckel eingeschmolzen sind, dann aber frei die Flüssigkeitsoberfläche durchsetzen, so daß diese nicht mit der Schmelzstelle in Berührung kommt[1]).

Nach einer Reihe von Versuchen, die eine möglichst weitgehende Verringerung der Dämpfung der Schwingung im Resonanzpunkte zum Ziele hatten, blieb ich endlich bei der nebenstehend gezeichneten Form stehen, wobei sich auch hier das Wort bewahrheitete, daß die einfachste Form meist auch die zweckmäßigste ist. Die Größe entspricht ungefähr $^2/_3$ der natürlichen Größe.



Wie aus der Zeichnung zu ersehen ist, besteht das Gefäß aus zwei Teilen: einem zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmten Glaskörper und einer genau aufgeschliffenen Glashaube. In diese sind die beiden als Kondensatorbelegungen dienenden ca. 2 mm starken und ca. 4 cm langen Platinstifte eingeschmolzen. Der Abstand der beiden Elektroden beträgt etwa 3 mm. Da diese aus verhältnismäßig starken und kurzen Drähten bestehen, die zudem fest eingeschmolzen sind, so ist eine unerwünschte Veränderung ihres Abstandes, die eine Veränderung der Kapazität bewirken und somit zu Fehlern Anlaß geben würde, nicht möglich. Die beiden Elektroden tauchen etwa zur Hälfte in die Flüssigkeit ein. Wichtig ist, daß bei allen Messungen die gleiche Höhe des Flüssigkeitsstandes eingehalten wird, da ja von diesem die Kapazität des Kondensators in weitgehendstem Maße abhängig ist. Dies wurde dadurch erreicht, daß das Einfüllen der Flüssigkeit immer mit der gleichen Pipette vorgenommen

[1]) Anfangs verwendete Hartgummideckel haben sich nicht bewährt, da diese unter der Einwirkung der organischen Lösungsmittel einer Quellung unterworfen sind, die zu Kapazitätsänderungen Anlaß gibt.

wurde; zudem war das Flüssigkeitsgefäß an der Stelle, wo sich das Flüssigkeitsniveau befand, mit einer auch aus der Figur zu ersehenden Erweiterung versehen, so daß geringe Änderungen im Flüssigkeitsquantum infolge der Vergrößerung der Flüssigkeitsoberfläche nur äußerst geringe Niveauänderungen bewirken konnten. Die Menge der eingefüllten Flüssigkeit betrug 2 cm^3 bezw. 5 cm^3 bei einem zweiten Gefäß.

Die herausragenden Enden der Elektroden sind, wie die Figur zeigt, umgebogen und tauchen in Quecksilbernäpfchen, die mit dem Meßkondensator in paralleler Schaltung verbunden sind. So konnte der Flüssigkeitskondensator leicht herausgenommen und wieder eingesetzt werden, ohne daß unkontrollierbare Änderungen in der Kapazität oder Selbstinduktion eintreten konnten.

Gewisse nicht völlig zu umgehende Schwierigkeiten entstehen bei dieser Form des Kondensators durch ungleichmäßige Benetzung der Elektroden und nachträgliches Klettern der Flüssigkeit an ihnen. Doch sind diese Fehler nur gering und können weitgehend herabgedrückt werden durch sorgsame Reinhaltung der Elektroden und einiges Warten vor Beginn der Ablesung, bis die Flüssigkeit zum Stillstand gekommen ist.

Eine Fehlerquelle könnte dem beschriebenen Kondensator endlich doch noch anhaften. Nernst weist (l. c.) daraufhin, daß bei dielektrischen Messungen sich auch die Glasumhüllung mit der D-K etwa 5—7 an der dielektrischen Leitung beteiligt. Er gibt als Beleg eine kleine Tabelle, aus der zu ersehen ist, daß bei einem engen Glasgefäß die D-K. der Flüssigkeit (sofern sie größer ist als die des Glases) absolut kleiner gefunden wird, als bei einem weiten Gefäß. Aus diesem Grunde gestaltet er ja auch die Wandung seines (sich übrigens an die von Cohn und Arons[1]) vorgeschla-

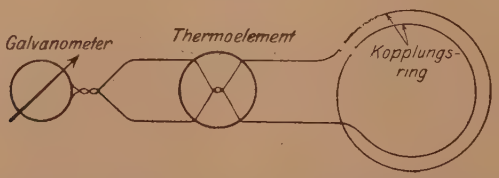
[1]) Cohn und Arons, Wied. Ann. 33, 21, 1888.

gene Form anlehnenden) Gefäßes als Kondensatorbelegung selbst aus.

Diese Bedenken sind nur stichhaltig, wenn es sich um absolute Messungen handelt. Da aber meine Messungen nur relativ zu bewerten sind, indem sie auf in immer das gleiche Gefäß eingefüllte Eichflüssigkeiten mit bekannter D-K. bezogen werden, kann man diese Bedenken wohl fallen lassen.

§ 5. **Der Detektorkreis.**

Als Detektor diente ein von den physikalischen Werkstätten A.-G. in Göttingen hergestelltes Vakuumthermoelement. Dies ist ein sehr weitgehend evakuiertes, birnenförmig gestaltetes Glasgefäß. Im Innern befindet sich, in die Wandung eingeschmolzen, das aus einem sehr dünnen Eisen- und Konstantendrähtchen bestehende Thermokreuz.



Obenstehende Figur gibt das Schaltungsschema wieder.

Vakuumthermoelemente haben zwar eine etwas geringere Empfindlichkeit als Kristalldetektoren, doch besteht ihr großer Vorteil in der absoluten Konstanz des gelieferten Thermostromes. Hinsichtlich der Literatur über Vakuumthermoelemente verweise ich auf Brandes[1]) sowie auf Voege[2]) und ferner auf das bekannte Lehrbuch von Zenneck[3]).

Zum Schutz gegen äußere Temperatureinflüsse befand sich das Thermoelement in einem mit Watte gefütterten Kasten. Das eine Drähtepaar des Thermokreuzes führte

[1]) Brandes, Phys. Ztschr. 6, 503, 1905.
[2]) Voege, E. T. Z. 1906, 467.
[3]) Zenneck, Lehrbuch der drahtlosen Telegraphie.

über eine verdrillte Leitung zu einem empfindlichen Spiegelgalvanometer, während das andere Drähtepaar über einen doppelten Drahtring kurz geschlossen war. Dieser Drahtring vermittelte die Koppelung mit dem Sekundärkreis.

Die einfallenden Schwingungen erzeugen an der Kreuzungsstelle einen Thermostrom, der auf das Spiegelgalvonameter übertragen wird. Im Resonanzfalle gibt das Galvanometer einen maximalen Ausschlag.

In die Galvanometerleitung war ein variabler Spannungsteiler in Form eines geeignet geschalteten Schiebewiderstandes eingefügt. Dieser hatte folgende Bedeutung: Der Detektor war ständig relativ eng mit dem Sekundärkreis gekoppelt. Die Folge war im Resonanzfalle ein so starker Galvanometerstrom, daß die Fernrohrskala völlig aus dem Gesichtsfelde entfernt wurde, um diesen Galvanometerstrom so weit zu verringern, daß die Ablesung ausgeführt werden konnte, war der Spannungsteiler eingeschaltet. Nimmt mit zunehmender Konzentration der Lösungen auch die Leitfähigkeit zu, so wird die Energie der Schwingungen immer mehr absorbiert, d. h. der Galvanometerstrom nimmt ab. Dieser Abnahme entsprechend wird dann die abgezweigte Spannung immer weiter vermehrt, bis schließlich bei den höchsten noch zu messenden Elektrolytkonzentrationen die volle vom Thermokreuz gelieferte Spannung am Galvanometer lag.

Diese Anordnung hat den Zweck, daß eine Änderung der Koppelung, die ja im vorliegenden Fall auch möglich gewesen wäre, die aber infolge der veränderten gegenseitigen Induktion zu einer Veränderung der Eigenfrequenz des Resonanzkreises Anlaß gegeben hätte, während der Meßreihe vermieden wird. Es wird eben immer mit möglichst enger Koppelung zwischen Sekundär- und Detektorkreis gearbeitet.

Die Ablesung des Galvanometers erfolgte in bekannter Weise mit Fernrohr und Skala. Eine besondere Eichung

des Thermoelements war nicht erforderlich, da nur der Resonanzpunkt und die Kondensatorstellung in diesem Resonanzpunkte abgelesen werden brauchte.

§ 6. Gang der Messungen.

Die Messung der D-Konstanten, der Salzlösungen mit Hilfe der beschriebenen Apparatur wurde in folgender Weise vorgenommen.

Zunächst mußte der Kondensator mit Eichflüssigkeiten bekannter D-K. geeicht werden. Hierzu wurden teils die von Drude[1]) als Eichflüssigkeiten vorgeschlagenen Benzol-Acetongemische, teils reine Substanzen benutzt. Als gültige D-Konstanten dieser Substanzen wurden nach den Tabellen von Landolt-Börnstein folgende Werte angenommen:

Tabelle 1.

t	λ	Eichflüssigkeit	ε	Autor
19°	73	Benzol	2,26	Drude
17°	73	Schwefelkohlenstoff	2,64	„
18°	83	Äthyläther	4,35	Coolidge
17°	73	Chloroform	4,95	Drude
20°	∞	Äthylacetat	6,11	Löwe
18°	73	Äthyljodid	7,42	„
18°	73	Äthylbromid	8,90	„

Zu dieser Tabelle ist folgendes zu bemerken: die Auswahl bestimmter genügend rein darstellbarer Substanzen zu Eichzwecken bereitet einige Schwierigkeiten; die im Landolt-Börnstein tabellierten D-Konstanten weisen meist, je nach dem Autor, erhebliche Differenzen auf, die freilich oft durch verschiedene Temperaturen und häufig auch durch Dispersion d. h. Änderung des elektrischen Brechungsindex mit der Wellenlänge bedingt sind.

[1]) Drude, Ztschr. Phys. Chem. 23, 308, 1897.

Es wäre aus diesem Grunde äußerst wünschenswert, wenn einmal mit allen modernen Hilfsmitteln nach einer absoluten Methode die D-Konstanten einer größeren Anzahl von Standartflüssigkeiten festgelegt würden, damit man auch bei Anwendung relativer Methoden auf einigermaßen sichere Stützpunkte zurückgreifen kann.

Da es jedoch in der vorliegenden Arbeit vor allem auf die Messung relativer Änderungen ankam, mag die genannte Unsicherheit mit in Kauf genommen werden. Wo in einigen Fällen Lösungsmittel unbekannter D-K. zur Untersuchung herangezogen wurden, wurde deren D-K. unter Zugrundelegung der oben genannten Werte sowie der später angeführten Drudeschen Werte bestimmt.

Um möglichst einheitlich vorzugehen, habe ich mich bei der Auswahl der Eichflüssigkeiten hauptsächlich an die Werte eines Autors, nämlich an die von D r u d e angegebenen Daten, gehalten; sie schienen mir am zuverlässigsten und kommen, was Temperatur und Wellenlänge betrifft, den bei mir vorliegenden Verhältnissen am nächsten. Der Wert für Äthylacetat wurde ungefähr als Mittel der im Landolt-Börnstein angegebenen Werte $\varepsilon = 6{,}11$ und $\varepsilon = 5{,}85$ angenommen. Alle Substanzen wurden gut getrocknet und mehrfach destilliert. Die unter Verwendung dieser Werte erhaltenen Eichkurven waren bei allen drei Kondensatortypen innerhalb der Fehlergrenzen völlig linear, so daß eine graphische Interpolation auf keinerlei Schwierigkeiten stieß.

Bei der Messung wurde in der Weise verfahren, daß bei jeder Flüssigkeit soviel Ablesungen des Resonanzpunktes gemacht wurden, daß ein guter Mittelwert gebildet werden konnte. Anfangs genügten hierfür etwa vier Ablesungen; später jedoch, namentlich bei dem dritten Kondensator, wurden die Schwankungen innerhalb der einzelnen Werte infolge der bedeutend gesteigerten Empfindlichkeit der Methode etwas größer, so daß 6—8 Ablesungen zur Festlegung eines guten Mittelwertes notwendig wurden.

Die später in einzelnen Tabellen angegebenen römischen Zahlen beziehen sich auf die außer den genannten Eichflüssigkeiten verwendeten Benzol-Acetongemische. Ich entnehme den Drudeschen Arbeiten (l. c.) folgende Tabelle:

Tabelle 2.

		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
p	0	5,3	9,8	20,0	31,0	40,0	49,0	69,0	84,7
ε	2,26	2,96	3,56	5,09	6,90	8,43	10,2	14,3	17,3

In dieser Tabelle bedeutet p den Prozentgehalt an Aceton, d. h. p Gramm Aceton auf 100 gr Mischung.

Im folgenden seien zwei Eichkurven wiedergegeben nebst den dazugehörigen Zahlenwerten. Die Zahlen bezeichnen die abgelesenen Kondensatoreinstellungen l.

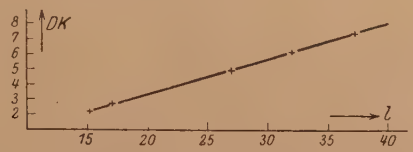
Zunächst eine mit dem ersten Kondensator erhaltene Meßreihe:

Tabelle 3.

Eich-flüssigkeit	Benzol	Schwefel-kohlenstoff	Chloro-form	Äthyl-acetat	Äthyl-jodid
ε	2,26	2,64	4,95	6,00	7,42
Ablesung l	15,1	16,9	27,0	31,7	37,0
	15,2	17,0	27,0	31,9	37,5
	15,2	17,0	26,9	32,0	37,2
	15,2	17,0	26,9	32,0	37,2
Mittel	15,2	17,0	26,95	31,95	37,2
Änderung von ε pro Skalenteil		0,21	0,23	0,23	0,25

Da mit genügender Sicherheit nur $^2/_{10}$ Skalenteile abgelesen werden konnten, beträgt die Genauigkeit der mit diesem Kondensator bestimmten ε-Werte nur etwa ± 0,05.

Die hierunter stehende Kurve stellt die aus nebenstehender Meßreihe sich ergebende Eichkurve dar.



Man erkennt die praktisch vollständige Linearität der Kurve.

Da die Stabilitätsverhältnisse des Kondensators, sowie vor allem auch die Wellenlänge im Sendekreis geringen Schwankungen unterworfen war, war es nicht möglich, eine solche Eichkurve ein für allemal aufzunehmen.

Als zweckmäßig erwies es sich daher, vor jeder Messung einige Punkte der Eichkurve in der Nähe des zu erwartenden Wertes aufzunehmen. Wegen der Linearität der Eichkurve war die Bestimmung zweier Eichpunkte völlig ausreichend.

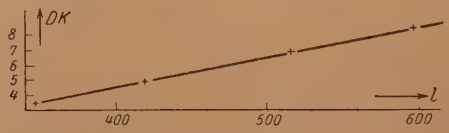
Anschließend gebe ich noch eine mit dem dritten Kondensator aufgenommene Eichkurve wieder.

Tabelle 4.

Eich-flüssigkeit	II.	Chloro-form	IV.	V.
ε	3,56	4,95	6,90	8,43
Ablesung 1	266	448	690	892
	269	448	691	894
	269	447	692	890
	268	451	690	889
	270	447	681	892
		447	687	
		454	693	
		451		
		449		
		446		
Mittel	269	449	690	891
Änderung von ε pro Skalenteil		0,00770	0,00809	0,00761

Die Schwankungen der Werte sind hier scheinbar etwas größer. Es ist dies, wie bereits erwähnt, auf die größere Empfindlichkeit dieses Kondensators und die damit verbundene Abflachung der Resonanzkurve im Maximum zurückzuführen. Hinzu kommt noch, daß sich mit zunehmender Empfindlichkeit auch geringe Schwankungen in der Wellenlänge, bedingt durch Schwankungen im Heizstrom und in der Anodenspannung beim Sendekreis stärker bemerkbar machen. Da mir keine Anodenbatterie zur Verfügung stand, war ich auf den Anschluß an die städtische 220 Volt-Leitung angewiesen. Bei dieser müssen geringe Spannungsschwankungen immer mit in Kauf genommen werden.

Untenstehend ist die zu obiger Meßreihe gehörende Eichkurve wiedergegeben.



Die mit diesem Kondensator zu erreichende Genauigkeit der ε-Werte ist mit $\pm$ 0,01 zu veranschlagen; d. h. im Bereich der niedrigen D-Konstanten (von etwa $\varepsilon = 10$ abwärts) beträgt diese Genauigkeit ca. 0,1 bis 0,2 %. Im Vergleich zu der ersten Drudeschen Methode dürfte die vorliegende Methode somit einen Fortschritt darstellen, da die von Drude angegebene Genauigkeit nur 0,5 % beträgt. Bei Verwendung einer Anodenbatterie würden die Resultate wahrscheinlich noch erheblich besser werden.

§ 7. Vorbereitende Untersuchungen. Bestimmung nötigenfalls anzubringender Korrekturen.

Es läßt sich theoretisch voraussehen und wird später auch an anderer Stelle[1]) rechnerisch nachgewiesen werden, daß eine Leitfähigkeit des zwischen den beiden Elektroden

[1]) Vergl. Walden, Ulich und O. Werner. Zeitschr. phys. Chem. 115, 197, 1925.

befindlichen Dielektrikums nicht ohne Einfluß auf die Wellenlänge und damit auf die Resonanzlage im Sekundärkreis ist. Die Thomsonsche Formel

$$\nu = \frac{1}{2\pi\sqrt{L \cdot C}}$$

hat nur für ungedämpfte Schwingungskreise Gültigkeit. Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, so ist die Thomsonsche Formel zu ersetzen durch die allgemein gültige Beziehung[1])

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{L \cdot C} - \delta^2}$$

Hier umfaßt δ die gesamte Dämpfung, gleichgültig, durch welche Art von Energieverlust sie veranlaßt ist. Die Gleichung gilt für alle Kondensatorkreise, wenn die Amplitudenkurve eine Exponentialkurve von der Form

$$A = A_0 \cdot e^{-\delta t} \quad \text{ist.}$$

Die obenstehende Gleichung läßt erkennen, daß die Dämpfung einen Einfluß auf die Frequenz ausübt. Mit zunehmender Dämpfung wird die Frequenz verkleinert, d. h. die Dämpfung wirkt wie eine Kapazitätsvergrößerung.

Da nun dem Resonanzkreis vom Primärkries aus eine Schwingung konstanter Frequenz aufgedrückt wird, so muß die scheinbar zu große Kapazität des Resonanzkreises so weit verringert werden, daß man wieder in die Resonanzlage kommt.

Zu den in Frage kommenden Dämpfungsursachen gehört auch die Leitfähigkeit. Mit zunehmender Leitfähigkeit, d. h. mit abnehmendem Widerstand, verschiebt sich der Resonanzpunkt in der Richtung zunehmender Kapazität.

[1]) s. Zenneck, Lehrbuch der drahtlosen Telegraphie.

Ohne Berücksichtigung der Leitfähigkeit würde man aus diesen Veränderungen auf eine Zunahme der D-K. schließen, während in Wirklichkeit diese Zunahme nur scheinbar ist.

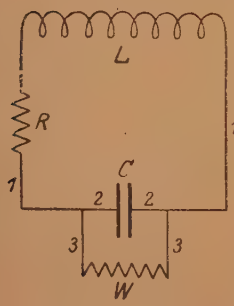
Hinsichtlich der Literatur für den vorliegenden Fall muß ich zunächst auf die Arbeit von Lattey (l. c.) hinweisen. Lattey schreibt, daß ..... „die Resultate ... nur dann Anspruch auf Richtigkeit erheben können, wenn besondere Korrekturen für den durch einen Kondensator mit Leitfähigkeit gehenden Strom angebracht werden." Unter spezieller Anwendung auf den Fall, „daß dem elektrollythaltigen Kondensator ein variabler Luftkondensator parallel gelegt wird und Resonanz durch Veränderung des etzteren hergestellt wird", führt er dann seine Rechnungen aus, die ihn dazu führen, an den gemessenen Werten beträchtiche Korrekturen anzubringen. Im Zusammenhang damit spricht er die Vermutung aus, daß die von Smale (l. c.) gefundene Zunahme der D-K. sich unter Verwendung dieser Korrekturen als eine Abnahme herausstellen wird.

Eine experimentelle Untersuchung über die in Frage kommenden Korrekturen liegt ferner schon in der Arbeit von Graffunder[1]) vor, doch sind diese Messungen nur im Bereiche langer Wellen und in Abhängigkeit von der Wellenlänge vorgenommen worden. Graffunder findet hierbei einen recht merklichen Effekt. Die Beeinflussung der Resonanzlage durch die Leitfähigkeit wird indessen um so weniger in Frage kommen, je höher die Frequenz der Schwingungen ist (s. a. die Ausführungen weiter vorne). Es geht dies auch aus Graffunders Figur hervor.

Um einen Anhaltspunkt für die Größe etwa anzubringender Korrekturen zu haben, mußten einige experimentelle Untersuchungen hierüber angestellt werden. Man kann in einem Schwingungskreis das leitende Dielektrikum ersetzt

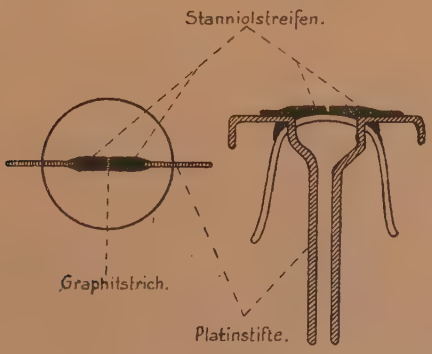
[1]) Graffunder, Ann. Phys. 70, 229, 1923.

denken durch einen absolut isolierenden Kondensator mit einem der Leitfähigkeit entsprechenden Widerstand im Nebenschluß. Schematisch würden wir dann etwa folgendes Bild haben: C und L bedeuten Kapazität und Selbstinduktion des Schwingungskreises, während w den parallelen Widerstand darstellt.



Die experimentelle Bestimmung des Einflusses solches Nebenschlußwiderstandes ist mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft. Um klare Verhältnisse zu haben, muß man für w einen selbstinduktions- und kapazitätsfreien Widerstand verwenden, und ferner muß dieser Widerstand eine selbstinduktions- und kapazitätsfreie Veränderung seiner Größe zulassen. Andernfalls werden die für eine bestimmte Wellenlänge festgelegten Größen von Kapazität und Selbstinduktion ebenfalls verändert, so daß nicht zu erkennen ist, in welcher Weise der Nebenschlußwiderstand sich auswirkt.

Folgende Anordnung scheint diesen Bedingungen am meisten zu entsprechen. Auf dem Deckel des oben beschrie-



benen Flüssigkeitskondensators wurde der freie Raum zwischen den beiden Elektroden leicht angeätzt.

Sodann wurde, wie aus vorstehender Skizze ersichtlich, auf beiden Elektroden je ein dünnes Staniolblättchen befestigt, und so die etwa 12 mm betragende Entfernung zwischen den Elektroden auf 1 mm verringert. Diese Entfernung wurde dann durch einen nach und nach verstärkten Bleistiftstrich überbrückt; der Bleistiftstrich stellt den kapazitäts- und selbstinduktionsfreien Widerstand im Nebenschluß dar. Ganz ohne Eigenkapazität ist auch dieser Bleistiftstrich nicht (s. u.), doch ermöglicht er wenigstens eine nahezu kapazitätsfreie Änderung seiner Größe.

Bei der Messung wurde in der Weise vorgegangen, daß zunächst die Resonanzlage des mit Luft oder einem guten Isolator gefüllten Kondensators unter Verwendung eines sehr feinen und dünnen Bleistiftstriches festgelegt wurde. Der Widerstand war also zunächst sehr groß. Sodann wurde der Widerstand des Bleistiftstrichs mit Gleichstrom und Galvanometer in einer Brückenanordnung gemessen. Nunmehr wurde der Bleistiftstrich um ein Geringes verstärkt; es wurde dann wieder die Resonanzlage bestimmt und in der Brücke der Widerstand gemessen. So wurde fortgefahren, bis der Widerstand so klein, d. h. die Leitfähigkeit so groß geworden war, daß sich ein genauer Resonanzpunkt nicht mehr feststellen ließ. Bisweilen wurde auch durch leichtes Abschaben des Graphit die Leitfähigkeit wieder verringert und wieder gemessen.

Die folgenden Tabellen geben einige solcher Kontrollmessungen wieder.

Tabelle 5.

	s_0	s_1	$s_1 - s_0$	w
a.	20,1 20,1 20,1	20,5 20,5 20,5		
	20,1	20,5	0,4	36000

Tabelle 5 (Fortsetzung).

	s_0	s_1	$s_1 - s_0$	w
b.	„	20,5		
	„	20,6		
	„	20,8		
	„	20,5		
	„	20,6	0,5	13000
c.	„	20,5		
	„	20,7		
	„	20,6		
	„	20,5		
	„	20,6	0,5	$> 10^7$

Tabelle 6.

	s_0	s_1	$s_1 - s_0$	w
a.	20,1	20,6		
	20,1	20,8		
	20,1	21,0		
	20,1	20,1		
		20,6		
	20,1	20,6	0,5	11000
b.	„	20,5		
	„	20,5		
	„	20,0		
	„	20,6		
	„	20,6		
	„	20,5	0,4	14000
c.	„	20,7		
	„	20,7		
	„	20,9		
	„	20,6		
	„	20,8		
	„	20,7	0,6	87000

Tabelle 6 (Fortsetzung).

	s_0	s_1	$s_1 - s_0$	w
d.	„	20,6		
	„	20,9		
	„	20,9		
	„	20,9		
	„	20,8		
	„	20,8		
	„	20,8	0,7	$> 10^7$
e.	„	20,1		
	„	21,0		
	„	21,0		
	„	20,0		
	„	20,5		
	„	20,6	0,5	11300
f.	„	20,6		
	„	20,5		
	„	20,7		
	„	20,6	0,5	55000

In den beiden Tabellen bedeuten s_0 den Resonanzpunkt beim Kondensator ohne Nebenschluß, s_1 den Resonanzpunkt beim Kondensator mit Nebenschluß und w den gemessenen Gleichstromwiderstand in Ohm.

Man ersieht aus den Tabellen, daß der Resonanzpunkt beim Kondensator mit Nebenschluß gegenüber dem Kondensator ohne Nebenschluß etwas verschoben ist. Diese Verschiebung ist jedoch auf Rechnung der Eigenkapazität des Bleistiftstriches zu setzen, denn bei der nun folgenden Veränderung des Widerstandes schwanken die Werte in jeder Meßreihe um einen Mittelwert, bei gleichzeitiger Veränderung des Widerstandes von $> 10^7$ bis 11000 Ohm.

Es scheint mir nicht unberechtigt zu sein, aus dieser tabellarischen Zusammenstellung den Schluß zu ziehen,

daß eine Änderung der Leitfähigkeit innerhalb recht beträchtlicher Werte keine Beeinflussung der Resonanzlage erkennen läßt. Da bei den später mitgeteilten Messungen die spezifische Leitfähigkeit nur selten den Wert 1×10^{-4}, in keinem Falle aber 3×10^{-4} übersteigt, so folgt daraus, daß es nicht notwendig ist, bei ihnen irgend welche Korrekturen anzubringen.

Die Schwankungen der einzelnen Werte in den Tabellen sind durch die Schwierigkeiten bedingt, die die Herstellung der verschiedenen Widerstände mit sich bringt. Die Korrektionsmessungen wurden mit dem ersten Kondensator ausgeführt.

§ 8. Übersicht über die untersuchten Lösungsmittel und Elektrolyte.

Bei der Auswahl der Lösungsmittel waren verschiedene Gesichtspunkte maßgebend. Zunächst einmal sollten die Messungen von W a l d e n (l. c.) mit einer neuen und anderen Methode wiederholt und geprüft werden. Ich kann schon hier als allgemeines Resultat vorwegnehmen, daß die von W a l d e n gefundenen Zunahmen der D-Konstanten mit zunehmender Konzentration des Elektrolyten in Lösungsmitteln mit niedriger D-K. von mir in vollem Umfange bestätigt werden konnten.

Ferner sollten neue Belege zunächst im Bereiche der Lösungsmittel mit der D-K. bis $\varepsilon = 10$ beigebracht werden; um klare Verhältnisse zu haben, sollten chemisch möglichst indifferente Lösungsmittel verwendet werden. Es wurden daher gemessen: Chloroform, Chlorbenzol, Dichlorbenzol. Tetrachloräthan und Äthylenchlorid. Ferner schien es erwünscht, neben einer Variation der D-Konstanten (von 4,95 bis 10,0) auch andere Lösungsmitteltypen heranzuziehen, um feststellen zu können, ob die gefundenen Erscheinungen an einen bestimmten Lösungsmitteltypus gebunden sind, oder ob sie ganz allgemeiner Natur sind. Die Messungen

wurden daher auch auf Anilin Äthylanilin und Pyridin ausgedehnt.

Als weiterer allgemeiner Gesichtspunkt kam ferner hinzu das Bestreben, die Leitfähigkeit der Lösungen möglichst gering zu halten. Da die Leitfähigkeit in hohem Maße von der Viskosität abhängt ($\lambda_\infty \cdot \eta_\infty = k$), so schienen gerade Lösungsmittel mit hoher Viskosität geeignete Untersuchungsobjekte darzustellen. Ich nenne z. B. Anilin und Äthylanilin.

In der Auswahl der Elektrolyte mußte eine gewisse Beschränkung geübt werden, um das Thema nicht zu sehr auszudehnen. In der Hauptsache wurde, gewissermaßen als Standartelektrolyt und Prototyp eines starken binären Salzes das bereits früher von W a l d e n mehrfach verwendete Tetrapropylammoniumjodid gemessen. In einigen Fällen wurde auch das Tetraäthylammoniumpikrat herangezogen. Daneben wurden als Vertreter der schwächeren Salze Ammoniumjodid, salzsaures Anilin und Diäthylaminhydrochlorid gemessen.

In der folgenden Tabelle sind noch einmal die untersuchten Lösungsmittel zusammengestellt und nach der Größe ihrer D.K. geordnet.

Tabelle 7.

Lösungsmittel	ε
Chloroform $CHCl_3$	4,95
Chlorbenzol C_6H_5Cl	5,65
Äthylanilin $C_6H_5NH(C_2H_5)$	5,76
Techn. Anilin $C_6H_5NH_2$	6,76 ?(7,14)
o-Dichlorbenzol $C_6H_4Cl_2$	7,50
Sym.-Tetrachloräthan $(CHCl_2)_2$	8,20
Äthylenchlorid $(CH_2Cl)_2$	10,00
Pyridin C_4H_5N	12,50

Von einigen Lösungsmitteln, deren D-Konstanten noch nicht bekannt waren, sind diese neu bestimmt worden. Es sind dies:

o-Dichlorbenzol $C_6H_5Cl_2$	7,50
Sym.-Tetrachloräthan $(CHCl_2)_2$	8,20[1])

Der in der Literatur (Landolt-Börnstein) für Chlorbenzol angegebene Wert ($\varepsilon = 10{,}95$) konnte nicht bestätigt werden. In Übereinstimmung mit seiner geringen lösenden und dissoziierenden Kraft wurde er von mir neu mit 5,65 bestimmt.

---

[1]) s. a. Walden und Werner, Ztschr. Phys. Chem. 111, 465 1924.

II. Teil.

§ 9. Experimentelle Resultate.

Im folgenden sollen die Meßresultate im Einzelnen wiedergegeben werden. Sie sind nach den untersuchten Lösungsmitteln und deren aufsteigender D-K. geordnet.

Als Typus eines starken binären Salzes gelangte, wie bereits erwähnt, das Tetrapropylammoniumjodid zur Verwendung. Es löst sich leicht in der Mehrzahl der Lösungsmittel und erscheint auch seiner geringen Hygroskopizität wegen als besonders geeignet. Das Kahlbaumsche Präparat wurde in nachstehender Weise gereinigt:

Das Salz wurde in kochender starker Kalilauge gelöst. Als quaternäre Verbindung wird es selbst nicht angegriffen, doch werden durch die starke Kalilauge die als Verunreinigungen auftretenden Amine sowie sekundäre und tertiäre Ammoniumbasen zerstört. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in feinen Nadeln aus, die über Glaswolle abgenutscht werden. Das Filtrat wird nochmals mit sehr konzentrierter Kalilauge versetzt, worauf man nach Erhitzen und Wiedererkaltenlassen eine zweite Kristallisation erhalten kann. Der auf der Nutsche zurückbleibende Kristallbrei wird nunmehr mit Chloroform extrahiert; das Filtrat wird zunächst von mitgeführter Kalilauge im Scheidetrichter getrennt und dann mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren versetzt man die klare Chloroformlösung mit einem starken Überschuß an Äther, worauf sich das Salz nach einigem Stehen in sehr reiner, schneeweißer Form abscheidet. Es wird abgenutscht, einmal mit Äther nachgewaschen und ist nach dem Verdunsten des Äthers zum Gebrauch bereit.

Das ebenfalls verwendete Tetraäthylammoniumpikrat wurde den Beständen des Instituts entnommen

und konnte, da es bereits in sehr reiner Form vorlag, direkt verwendet werden.

Als Typus eines schwächeren Salzes benutzte ich das sekundäre Diäthylaminhydrochlorid. Es wurde aus einer konzentrierten Chloroformlösung durch Zusatz von Benzol gefällt. Nach dem Abnutschen wurde es bei 110° im Trockenschrank getrocknet.

Das einmal bei einer Messung in Anilin verwendete salzsaure Anilin wurde aus Anilin und Salzsäure hergestellt und durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt.

Eine Mittelstellung zwischen dem starken Tetrapropylammoniumjodid und dem schwächeren Diäthylaminhydrochlorid nimmt das Ammoniumjodid ein. Das käufliche Produkt wurde aus einer konzentrierten alkoholischen Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff gefällt und nach dem Abnutschen bei 110° getrocknet.

Alle Salze wurden im Exsikkator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

Bei den Messungen wurde anfangs die Temperatur nur wenig berücksichtigt. Mit zunehmender Empfindlichkeit der Methode (durch Verfeinerung des Meßkondensators s. o.) sah ich mich jedoch genötigt, mein Augenmerk in steigendem Maße auf Konstanthaltung der Temperatur zu richten. Die ersten Messungen sind bei einer Zimmertemperatur von 12° bis 14° C. ausgeführt. Später wurden alle Messungen bei 20° C. vorgenommen, wobei die Temperatur innerhalb eines halbem Grades als konstant anzusehen ist. Die Temperatur ist bei jeder Meßreihe vermerkt.

1. Chloroform. $\varepsilon = 4{,}95$.

Das Chloroform (Kahlbaumsches Präparat) wurde mehrere Wochen lang über Chlorcalzium getrocknet und dann abdestilliert. Da sich bei den Messungen herausstellte, daß auf absolute Reinheit, insbesondere auf Trockenheit des Lösungsmittels besonderes Gewicht zu legen ist (s. w. u.). wurde die Trocknung weiter fortgesetzt, indem immer abwechselnd mit wasserfreiem Natriumsulfat oder calzinierter

Pottasche getrocknet und dann wieder abdestilliert wurde; teilweise wurde das Lösungsmittel auch mit trockener kohlensäurefreier Luft durchlüftet.

Bei den letzten Messungen wurde das Chloroform noch mehrere Tage über Phosphorpentoxyd stehen gelassen. In allen Fällen wurde das Lösungsmittel noch einmal kurz vor jeder Messung abdestilliert und die Lösung meist ebenfalls erst kurz vor der Messung hergestellt. Der Siedepunkt lag konstant bei 61°.

Die Herstellung der Lösungen geschah in der Weise, daß zu einem abgemessenen Quantum des reinen Lösungsmittels sukzessive eine Stammlösung bekannten Gehalts hinzugesetzt wurde.

In den nachfolgenden Tabellen bedeutet ε die D-K.; die unter ε' aufgeführten Werte sind auf das Lösungsmittel gleich 1,000 bezogen; c bedeutet die molare Konzentration und v die Verdünnung in Litern.

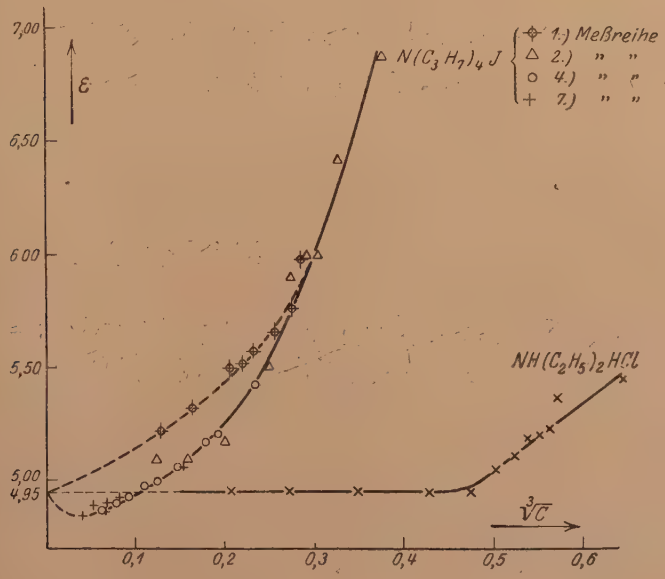
Tetrapropylammoniumjodid in Chloroform.

Von diesem Salz wurden in Chloroform im ganzen 7 Meßreihen durchgeführt. Es sind indessen hier nur 4 davon wiedergegeben. Die 3 fortgelassenen Reihen bestätigen diese nur und bieten prinzipiell nichts Neues. Die im Schaubild gezeichneten Punkte entsprechen den hier wiedergegebenen Meßreihen.

Nr. 1.

ε	ε'	v	c	
4,95	1,000	∞	0	
5,22	1,055	456	0,00219	
5,32	1,075	233	0,00429	
5,50	1,111	119	0,00842	
5,52	1,115	97	0,01035	t = 12°
5,57	1,125	82	0,01221	bis
5,66	1,144	61	0,01645	14°
5,76	1,164	50	0,02000	
5,98	1,208	44	0,02257	
6,72	1,267	36	0,02780	

Das Lösungsmittel war bei dieser Meßreihe noch verhältnismäßig wasserhaltig. Daher wurde bei den folgenden Messungen systematisch auf eine Verminderung des Wassergehaltes hingearbeitet. Auf dem Schaubild ist diese Messung als gestrichelte Kurve wiedergegeben.

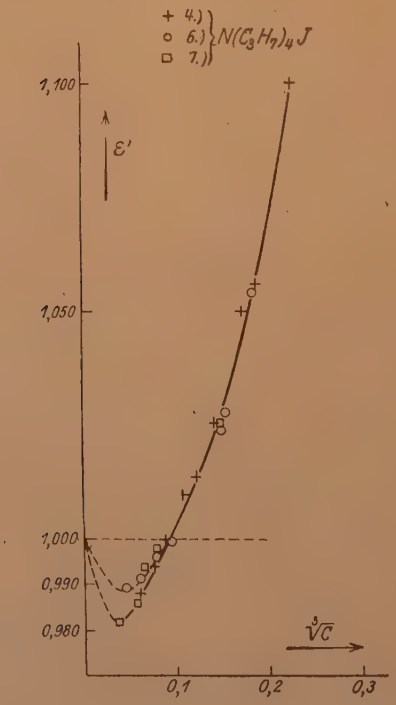


Nr. 2.

ε	ε'	v	c	
4,95	1,000	∞	0	
5,09	1,028	507	0,00197	
5,09	1,028	250	0,00386	
5,17	1,045	122	0,00818	t = 12°
5,55	1,186	66,5	0,01502	bis 14°
5,90	1,192	50,0	0,02015	
6,00	1,212	42,0	0,02408	
6,00	1,212	37,0	0,0273	
6,42	1,297	29,0	0,0338	
6,86	1,386	20,0	0,0513	

Nr. 4.

ε	ε'	v	c	
4,93	1,000	∞	0	
4,87	0,988	4150	0,000241	
4,90	0,994	2010	0,000497	
4,93	1,000	1300	0,000770	
4,98	1,010	744	0,001345	t = 20°
5,00	1,014	516	0,001940	
5,06	1,026	300	0,003330	
5,17	1,050	183	0,005450	
5,21	1,056	144	0,006950	
5,42	1,100	81,5	0,012280	



Nr. 7.

ε	ε'	v	c	
4,93	1,000	∞	0	
4,84	0,982	14850	0,000067	
? 4,89	0,992	6800	0,000147	
4,86	0,986	4300	0,000233	t = 20°
4,90	0,994	3060	0,000327	
4,92	0,998	1900	0,000528	
5,06	1,027	292	0,00343	

Die letzten beiden Meßreihen lassen den Erfolg der weiter geführten Entwässerung erkennen. Es bildet sich ein immer deutlicheres Minimum heraus.

Diäthylaminhydrochlorid in Chloroform.

Diese Messung wurde mit dem ersten Kondensator an einem verhältnismäßig nicht sehr reinen Lösungsmittel ausgeführt. So konnte nicht festgestellt werden, ob hier bei den hohen Verdünnungen eine Abnahme eintritt oder nicht.

Nr. 1.

ε	ε'	v	c	
4,95	1,000	∞	0	
4,95	1,000	97,5	0,01025	
4,95	1,000	49,5	0,0201	
4,95	1,000	23,6	0,0424	
4,95	1,000	12,8	0,0785	
4,95	1,000	9,5	0,1053	
5,05	1,020	7,9	0,1263	t = 12°
5,11	1,032	7,0	0,1425	bis 14°
5,19	1,048	6,4	0,1560	
5,20	1,050	5,9	0,1675	
5,23	1,057	5,6	0,1780	
5,36	1,088	5,4	0,1850	
5,45	1,101	3,7	0,2665	

Sowohl aus dem Schaubild (s. S. 45) wie aus den angeführten Daten erkennt man, daß hier der Anstieg erst bei sehr viel höheren Konzentrationen einsetzt als beim Tetrapropylammoniumjodid.

2. Chlorbenzol. $\varepsilon = 5{,}65$.

Die in diesem Lösungsmittel vorgenommenen Messungen hatten nur orientierenden Charakter. Es wurde auch an diesem Lösungsmittel der „typische" Kurvenverlauf gefunden d. h. erst Abnahme und dann Zunahme der D-K. mit zunehmender Salzkonzentration. Der Wert $\varepsilon = 5{,}65$ weicht völlig von dem im Landolt-Börnstein angegebenen Wert ab. Der Grund dieser Abweichung ist zweifelhaft. Das Lösungsmittel (Kahlbaumscher Herkunft) zeigte den normalen Siedepunkt (Sp. 132,0°). In Übereinstimmung mit seiner geringen D-K. war seine lösende Kraft (ebenso wie die des nur flüchtig untersuchten Brombenzol — $\varepsilon = 5{,}47$) sehr gering. Von dem verhältnismäßig noch am ehesten löslichen Tetraäthylammoniumpikrat gingen bei 20° nur etwa 0,04 g auf 100 ccm Lösungsmittel in Lösung.

3. Äthylanilin. $\varepsilon = 5{,}76$.

Das Kahlbaumsche Präparat wurde über KOH abdestilliert und aufbewahrt. Es gelangte nach zweimaliger Destillation zur Messung. Der Siedepunkt war sehr konstant und lag bei 206,6 °. Für ε wird der Wert 5,76 gefunden. Im Landolt-Börnstein ist die D-K. des Äthylanilin mit 5,90 angegeben. Die Differenz ist teils auf die möglicherweise nicht ganz genau stimmenden Eichflüssigkeiten zurückzuführen, teils auf die verhältnismäßig große Viskosität des Äthylanilin (s. a. später bei Anilin). Beim Einführen der Flüssigkeit mit der Pipette in den Flüssigkeitskondensator bleibt bei Flüssigkeiten mit hoher Viskosität eine nicht unbeträchtliche Menge an den Wandungen der Pipette zurück, so daß dadurch die Einfüllhöhe um etwas verringert wird; so erhält man etwas zu niedrige D-K-Werte. Indessen ist in der vorliegenden Arbeit auf die absoluten Werte für die D-Konstanten der reinen Lösungsmittel kein so großer Wert gelegt. Wie oben sind die gefundenen Werte daher immer auf das Lösungsmittel gleich 1.000 bezogen.

Tetrapropylammoniumjodid in Äthylanilin.

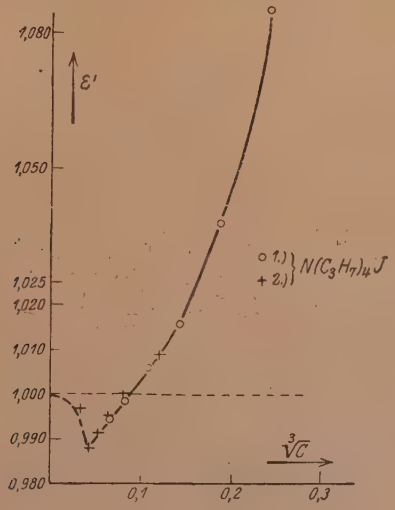
Nr. 1.

ε	ε'	v	c	
5,76	1,000	∞	0	
5,73	0,9948	3620	0,000276	
5,75	0,9984	1750	0,000570	
5,795	1,006	790.	0,001265	$t = 20^0$
5,85	1,0155	344	0,00291	
5,98	1,038	153	0,00656	
6,25	1,085	71	0,01410	

Nr. 2.

ε	ε'	v	c	
5,76	1,000	∞	0	
5,74	0,9965	28600	0,000035	
5,69	0,988	13000	0,000076	
5,71	0,9915	7800	0,000128	
5,73	0,995	4050	0,000247	$t = 20^0$
5,76	1,000	1950	0,000511	
5,81	1,009	561	0,00178	

Wie die untenstehende Kurve erkennen läßt, ist die Übereinstimmung der beiden Meßreihen ausgezeichnet.



4. Anilin. $\varepsilon = 6{,}76$.

Zu den Messungen stand mir leider nur das technische Produkt von Kahlbaum zur Verfügung. Es wurde mit KOH destilliert und getrocknet. Die Destillation wurde sehr häufig vorgenommen, doch gelang es nicht, das Präparat völlig wasserfrei zu erhalten. Auf den, bei den verschiedenen Messungen wechselnden, Reinheitsgrad des Anilins ist wahrscheinlich die nicht sehr gute Übereinstimmung der Kurven zurückzuführen. Der Siedepunkt lag ziemlich konstant bei 176°. Der von mir gefundene ε-Wert weicht nicht unerheblich von dem in der Literatur angegebenen Wert ab ($\varepsilon = 7{,}14$). Diese Abweichung ist außer auf das weniger einwandfreie Lösungsmittel, auf die gleichen wie beim Äthylanilin angegebenen Ursachen zurückzuführen.

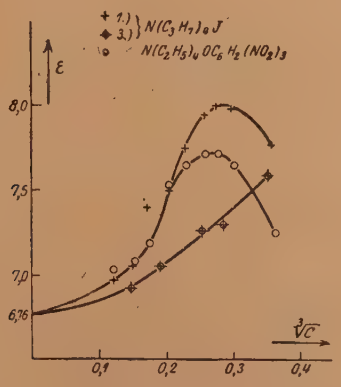
Tetrapropylammoniumjodid in Anilin.

Nr. 1.

ε	ε'	v	c	
6,76	1,000	∞	0	
6,97	1,031	577	0,00173	
7,05	1,043	294	0,00340	
7,40	1,095	200	0,00500	
7,50	1,117	116	0,00865	$t = 12^0$
7,75	1,147	85	0,01175	bis 14^0
7,95	1,176	59,5	0,01680	
8,00	1,186	48,5	0,0206	
7,98	1,181	38,5	0,0260	
7,77	1,149	22,2	0,0450	

Sowohl bei dieser Messung als auch bei der weiter unten mitgeteilten Messung an Tetraäthylammoniumpikrat tritt ein Maximum auf. Dasselbe Maximum wurde auch noch

bei einer zweiten hier jedoch nicht wiedergegebenen Messung an Tetraäthylammoniumpikrat beobachtet.



Bei zwei später mit dem Kondensator Nr. 2 nochmals an Tetrapropylammoniumjodid vorgenommenen Messungen konnte dieses Maximum jedoch nicht wieder bestätigt werden, obgleich die Messungen bis zu ähnlich hohen Konzentrationen vorgetragen wurden, wie anfangs. Von den letzten beiden Messungen ist nur die eine wiedergegeben, da die andere mit dieser prinzipiell völlig übereinstimmte.

Nr. 3.

ε	ε'	v	c	
6,76	1,000	∞	0	
6,92	1,024	313	0,003275	
7,07	1,046	144	0,006940	
7,26	1,074	60,5	0,016550	$t = 20^0$
7,30	1,080	43,3	0,02310	
7,59	1,123	23,0	0,04350	

Tetraäthylammoniumpikrat in Anilin.

ε	ε'	v	c	
6,76	1,000	∞	0	
7,03	1,040	544	0,00184	
7,08	1,047	276	0,00362	
7,18	1,062	188	0,00532	
7,53	1,114	118	0,00850	
7,65	1,132	84,0	0,01190	t = 12°
7,72	1,142	57,5	0,01740	bis 14°
7,72	1,142	46,5	0,0214	
7,65	1,132	36,5	0,0274	
7,25	1,072	20,8	0,0480	

Ammoniumjodid in Anilin.

Nr. 1.

ε	ε'	v	c	
6,76	1,000	∞	0	
6,88	1,018	497	0,00201	
6,88	1,018	253	0,00395	
6,88	1,018	172	0,00580	
7,18	1,062	99,5	0,0102	t = 12°
7,28	1,077	73,0	0,0137	bis 14°
7,44	1,100	53,0	0,01885	
7,69	1,135	41,7	0,0240	
7,79	1,152	33,2	0,0301	
8,30	1,228	19,2	0,0524	

Nr. 2.

ε	ε'	v	c	
6,76	1,000	∞	0	
6,86	1,015	235	0,00426	
7,05	1,043	120	0,00835	
7,26	1,073	81,5	0,0123	
7,50	1,110	47,5	0,0213	
? 7,36	1,089	34,6	0,0290	t = 12°
7,93	1,173	24,2	0,0414	bis 14°
8,30	1,228	19,7	0,0506	
8,38	1,240	15,6	0,0641	
9,30	1,376	9,0	0,1107	

Diäthylaminhydrochlorid in Anilin.

Nr. 1.

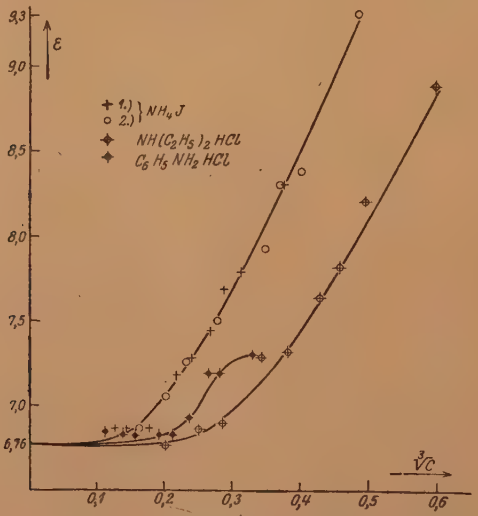
ε	ε'	v	c	
6,76	1,000	∞	0	
6,76	1,000	123	0,00811	
6,86	1,015	63	0,0159	
6,90	1,021	42	0,0234	
7,29	1,078	24,7	0,0405	
7,32	1,083	18,1	0,0552	$t = 12^0$
7,64	1,130	12,7	0,0786	bis 14^0
7,82	1,157	10,9	0,0967	
8,20	1,213	9,6	0,1215	
8,88	1,313	4,7	0,2108	

Salzsaures Anilin in Anilin.

ε	ε'	v	c	
6,76	1,000	∞	0	
6,84	1,014	850	0,00138	
6,82	1,009	370	0,00217	
6,82	1,009	250	0,00399	
6,82	1,009	145	0,00690	$t = 12^0$
6,82	1,009	106	0,00940	bis 14^0
6,92	1,024	75,0	0,0134	
7,19	1,064	53,5	0,0184	
7,19	1,064	45,0	0,0222	
7,30	1,080	27,8	0,0359	

Bei all diesen Messungen in Anilin konnte ein Minimum im Anfang bei hohen Verdünnungen nicht beobachtet werden. Ich möchte dies darauf zurückführen, daß die Meßgenauig-

keit (die Messungen fallen in die erste Periode der Arbeit) einerseits noch nicht genügend groß war, und daß anderer-



seits das Lösungsmittel aus den oben schon erwähnten Gründen nicht völlig wasserfrei zu erhalten war.

5. o-Dichlorbenzol. $\varepsilon = 7{,}50$.

Das von Kahlbaum bezogene Präparat wurde destilliert und nach mehrtägiger Trocknung mit wasserfreiem Natriumsulfat abermals destilliert. Der Siedepunkt, der nach den Angaben im Landolt-Börnstein bei 179° liegen sollte, stellte sich als sehr wenig konstant heraus. Der Hauptteil des Destillats wurde in zwei Fraktionen aufgefangen. Die erste Fraktion siedete bei 179,0° bis 179,5°, die zweite Fraktion wurde von 179,5° bis 182° aufgefangen. Aus beiden Fraktionen kamen Lösungen zur Messung. Das Lösungsvermögen für die bisher verwendeten Salze war sehr gering. Verhältnismäßig am leichtesten ließ sich noch, wie beim Chlor- und Brombenzol, auch hier das Pikrat in Lösung bringen. Aus diesem Grunde wurde dieses auch hier zur Messung herangezogen.

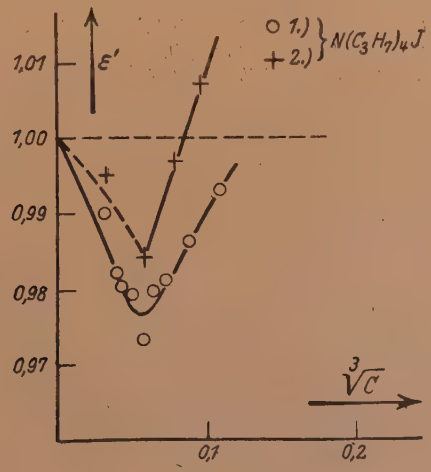
Tetraäthylammoniumpikrat in o-Dichlorbenzol.

Nr. 1.

ε	ε'	v	c	
7,50	1,000	∞	0	
$7,42_5$	0,990	40000	0,000025	
$7,36_5$	0,982	19200	0,000052	
$7,35_0$	0,980	12500	0,000080	
$7,31_5$	0,9798	9000	0,000111	
$7,29_5$	0,973	5700	0,000175	$t = 20^0$
$7,31_5$	0,9798	4140	0,000241	
$7,35_5$	0,981	2500	0,000399	
$7,35_5$	0,986	1590	0,00063	
$7,45_0$	0,993	790	0,00127	

Nr. 2.

ε	ε'	v	c	
7,50	1,000	∞	0	
? $7,46_5$	0,995	31000	0,000032	
$7,38_0$	0,984	5260	0,000190	$t = 20^0$
$7,47_5$	0,997	2220	0,00045	
$7,55_0$	1,007	1190	0,00084	



Die Übereinstimmung der beiden Kurven ist verhältnismäßig wenig befriedigend. Ich möchte dies darauf zurückführen, daß die Messung Nr. 1 mit einem dehr reinenLösungsmittel vorgenommen ist (der Siedepunkt war innerhalb $\frac{1}{2}^0$ konstant), während der Messung Nr. 2 ein wahrscheinlich bedeutend weniger „reines" Lösungsmittel zugrunde liegt (der Siedepunkt erstreckt sich über fast 3 Grade). Immerhin ist bemerkenswert, daß das Minimum (s. das Schaubild) bei beiden Kurven an der gleichen Stelle zu liegen scheint, sofern man den mit Fragezeichen versehenen Anfangspunkt als richtig unterstellt. Dieser Punkt ist infolge monentaner apparativer Schwierigkeiten etwas unsicher.

6. Tetrachloräthan. $\varepsilon = 8{,}20$.

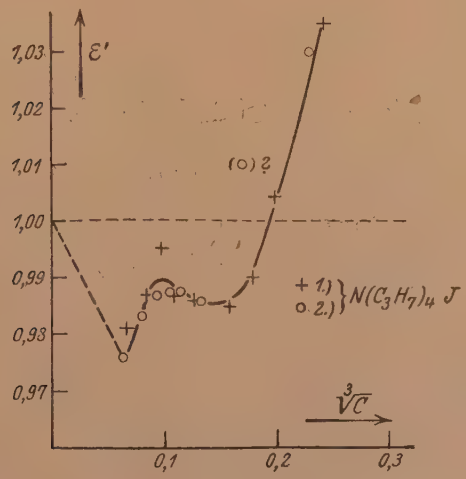
Das Lösungsmittel wurde uns als technisches Produkt in entgegenkommender Weise von der Firma Dr. Alexander Wacker zur Verfügung gestellt. Die Reinigung geschah derart, daß zunächst das Rohprodukt mit wässeriger Pottaschelösung geschüttelt wurde, um abgespaltene Salzsäure, Chloride oder andere Verunreinigungen ähnlicher Art zu beseitigen. Sodann wurde das Tetrachloräthan mit calzinierter Pottasche getrocknet und destilliert. Dies wurde abwechselnd solange fortgesetzt, bis ich ein genügend reines Lösungsmittel zu haben glaubte. Endlich wurde das Tetrachloräthan noch mehrere Tage über Phosphorpentoxyd stehen gelassen und jedes Mal erst kurz vor der Messung abdestilliert.

Der Siedepunkt war ziemlich konstant; die zwischen 145^0 und 146^0 übergehende Fraktion wurde gesondert aufgefangen und gelangte zur Messung. In diesem Lösungsmittel wurde nur das Tetrapropylammoniumjodid untersucht. Das Salz löste sich leicht auf.

Tetrapropylammoniumjodid in Tetrachloräthan.

Nr. 1.

ε	ε'	v	c	
8,21	1,000	∞	0	
8,05	0,981	3580	0,000279	
8,10	0,987	1770	0,000565	
8,17	0,995	1140	0,000876	
8,10	0,987	826	0,00121	
$8,09_5$	0,986	513	0,00195	$t = 20^0$
8,09	0,985	252	0,00396	
8,13	0,990	183	0,00546	
8,24	1,004	130	0,00770	
$8,49_5$	1,035	71,6	0,01395	



Nr. 2.

ε	ε'	v	c	
8,20	1,000	∞	0	
8,00	0,976	4400	0,000227	
8,06	0,983	2010	0,000497	
8,09	0,9866	1270	0,000788	
$8,09_5$	0,9872	905	0,001106	
$8,09_5$	0,9872	690	0,00145	$t = 20^0$
$8,08_5$	0,9860	455	0,00220	
? 8,28	1,010	214	0,00466	
$8,44_5$	1,030	86,5	0,01155	

Wie das Schaubild erkennen läßt, ist die Übereinstimmung der beiden Reihen recht befriedigend. Bemerkenswert ist das Auftreten eines Maximums bezw. zweier Minima. Der Grund ist zweifelhaft.

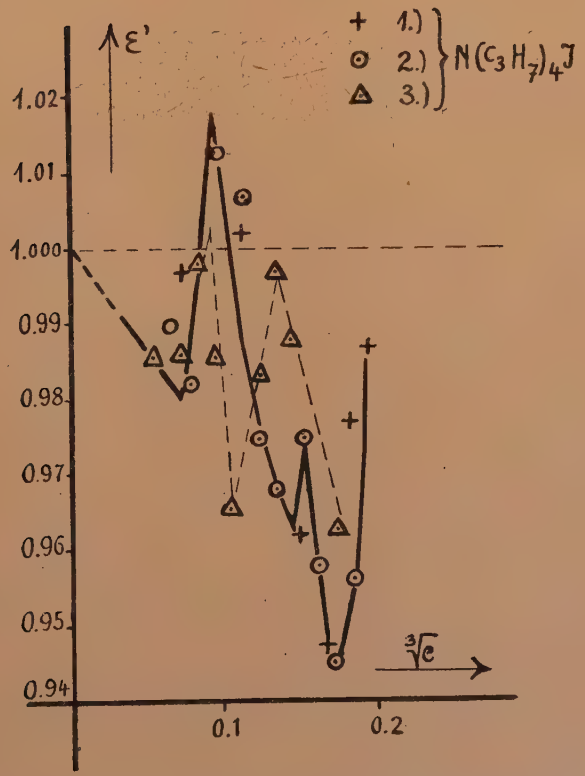
7. Äthylenchlorid. $\varepsilon = 10{,}00$.

Das verwendete Äthylenchlorid war ein Kahlbaumsches Präparat. Es wurde abwechselnd mehrere Tage mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und dann wieder destilliert. Der Siedepunkt lag bei 83,7°. Schließlich wurde es noch einige Tage über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Bei der Destillation wurde der innerhalb eines halben Grades übergehende Anteil gesondert aufgefangen und zur Messung verwendet.

Die ziemlich zahlreichen in diesem Lösungsmittel vorgenommenen Messungen zeigen wenig Übereinstimmung untereinander. Ich gebe nur 3 von diesen Meßreihen wieder. Die beiden ersten Messungen (stark ausgezogene Kurve) scheinen einander zu ergänzen. Die dritte Messung (gestrichelte Kurve im Schaubild) zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf wie die beiden ersten Reihen, nur scheint sie gegenüber der ersten Kurve etwas nach dem Gebiete höherer Verdünnungen hin verschoben zu sein. Ich bin geneigt, diese Verschiebung auf einen Temperatureinfluß zurückzuführen. Die ersten beiden Messungen sind bei 12° bis 14°, die letzte Messung ist dagegen bei 20° ausgeführt.

Bei den hier nicht wiedergegebenen Messungen konnte das erste Maximum immer wieder bestätigt werden; nur lag es meist an etwas wechselnden Stellen. Bis zu dem zweiten Maximum bin ich jedoch nur bei den hier angeführten Meßreihen gelangt. Ich führe dies darauf zurück, daß die anderen Lösungsmittel wasserhaltiger waren, so daß ich wegen der

Messungen in Äthylenchlorid



durch den Wassergehalt vermehrten Leitfähigkeit nicht zu so hohen Konzentrationen vorrücken konnte, wie bei den untenstehenden Messungen.

Tetrapropylammoniumjodid in Äthylenchlorid.

Nr. 1.

ε	ε'	v	c	
10,03	1,000	∞		
10,00	0,997	2470	0,000405	
10,05	1,002	815	0,001225	
9,65	0,962	344	0,00314	t = 12°
9,50	0,947	214	0,00466	bis 14°
9,80	0,977	167	0,00600	
9,90	0,987	140	0,00713	

Nr. 2.

ε	ε'	v	c	
10,05	1,000	∞		
9,95	0,990	3680	0,000272	
9,87	0,982	2020	0,000495	
10,18	1,013	1220	0,000817	
10,12	1,007	741	0,00135	
9,80	0,975	538	0,00186	t = 12°
9,73	0,968	425	0,00235	bis 14°
9,80	0,975	289	0,00346	
9,63	0,958	240	0,00416	
9,50	0,945	192	0,00522	
9,61	0,956	153	0,00654	

Nr. 5.

ε	ε'	v	c	
9,96	1,000	∞		
9,82	0,986	5920	0,000169	
9,82	0,986	2860	0,000349	
9,94	0,998	1760	0,000568	
9,82	0,986	1240	0,000805	
9,61	0,965	764	0,00131	t = 20°
9,79	0,983	546	0,00183	
9,93	0,997	421	0,00237	
9,84	0,988	355	0,00282	
9,59	0,963	189	0,00530	

Das erste, bei den höheren Verdünnungen gelegene Minimum scheint bei beiden Kurven nahe an derselben Stelle zu liegen. Es folgt dann ein ausgeprägtes Maximum, das sich bei allen Messungen in diesem Lösungsmittel wiederholt, und dem im Tetrachloräthan gefundenen Maximum nicht unähnlich ist. Darauf folgt ein steiler Abfall zu einem Minimum, von dem die Kurve in beiden Fällen wieder zu einem Maximum anzusteigen scheint, worauf abermals bei beiden Kurven ein Abfall und endlich bei der in dem Schaubild stark ausgezogenen Kurve wieder ein Anstieg erfolgt.

Der Grund für dies höchst merkwürdige Verhalten ist noch ungewiß. Man kann vermuten, daß bei diesem Lösungsmittel irgendwelche Reaktionen mit dem gelösten Stoff stattfinden, die uns jedoch noch unbekannt sind. Indessen dürfte es nicht unwahrscheinlich sein, anzunehmen, daß diese Vorgänge auch in Änderungen anderer physikalischer Konstanten zum Ausdruck kommen. Um hier Aufklärung zu erhalten, müßte man zweckmäßig Leitfähigkeitsmessungen, osmotische Messungen, Messungen der Oberflächenspannung oder von Temperaturkoeffizienten heranziehen. Vielleicht gelingt auf diese Weise eine Deutung der Erscheinungen. Vorerst jedoch läßt sich nichts Bestimmtes darüber aussagen.

8. Pyridin $\varepsilon = 12{,}50$.

Das Pyridin war reinstes Produkt (purissimum) von der Firma Sontheimer & Co. Altona. Es wurde einmal destilliert und über KOH aufbewahrt. Der Siedepunkt war völlig konstant und lag normal bei 115,5°. Gemessen wurden in diesem Lösungsmittel Tetrapropylammoniumjodid und Diäthylaminhydrochlorid.

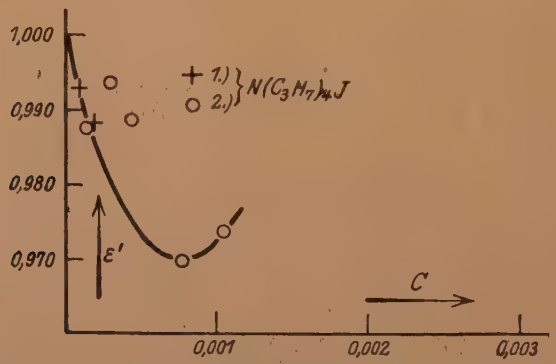
Tetrapropylammoniumjodid in Pyridin.

Nr. 1.

ε	ε'	v	c	
12,50	1,000	∞	0	
12,41	0,993	10600	0,000094	
12,38	0,990	6660	0,000145	
$12,34_5$	0,988	5560	0,000177	$t = 20^0$

Nr. 2.

ε	ε'	v	c	
12,50	1,000	∞	0	
12,35	0,988	7100	0,00014	
12,42	0,994	3440	0,00029	
12,36	0,989	2220	0,00045	$t = 20^0$
12,13	0,970	1265	0,00079	
12,17	0,974	952	0,00105	



Die einzelnen Werte liegen nicht sehr stetig. Ich möchte dies darauf zurückführen, daß das Pyridin als äußerst starke Base begierig Kohlensäure aus der Luft aufnimmt. Da nicht unter völligem Luftabschluß gearbeitet werden konnte, so kommt zu den wirklichen Konzentrationen immer noch mehr oder weniger Pyridinkarbonat hinzu, welches die effektive Konzentration erhöht, und so die Werte etwas fälscht.

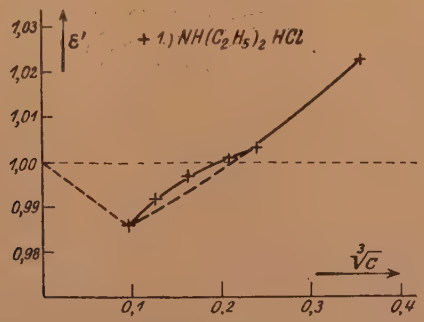
Doch dürfte der auf dem Schaubild gezeichnete Kurvenverlauf einigermaßen der Wirklichkeit entsprechen.

Diäthylaminhydrochlorid in Pyridin.

Um auch in diesem Lösungsmittel einen Vertreter des schwächeren Salztypus zu untersuchen, wurde das Diäthylaminhydrochlorid herangezogen.

Nr. 1.

ε	ε'	v	c	
12,50	1,000	∞	0	
12,32	0,986	1160	0,00086	
12,40	0,992	532	0,00188	
12,46	0,997	226	0,00420	$t = 20^0$
12,51	1,001	109,5	0,00914	
12,54	1,003	78,5	0,0136	
12,78	1,023	22,8	0,0438	



Die Anfangswerte dürften auch hier aus den oben erwähnten Gründen etwas gefälscht sein. In Wirklichkeit werden sie etwas tiefer liegen, so daß der im Schaubild gestrichelte Kurvenlauf der Wirklichkeit wohl am nächsten kommt. In diesem Lösungsmittel konnte wegen des schwächeren Salzcharakters des Diäthylaminhydrochlorid, und der damit verbundenen geringeren Leitfähigkeit, bis zu höheren Konzentrationen vorgeschritten werden, so daß sowohl Abfall wie auch Anstieg der Kurve verwirklicht werden konnten.

III. Teil.

§ 10. **Besprechung der experimentellen Ergebnisse.**

Auf Grund der Maxwellschen Vorstellungen haben wir anzunehmen, daß bei Einwirkung eines äußeren Feldes auf ein Dielektrikum dieses polarisiert wird. Die das Dielektrikum bildenden Atome bezw. Moleküle werden unter der Einwirkung eines solchen Feldes quasi-elastisch verzerrt, indem Kern und Elektronen etwas auseinandertreten (Deformation) und so einen Dipol bilden, der seine Achse in die Feldrichtung einzustellen strebt.

Der Vektor $\mathfrak{M}$ dieser Polarisation[1]) ist proportional der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$

$$\mathfrak{M} = \varkappa \cdot \mathfrak{E},$$

wobei der Proportionalitätsfaktor $\varkappa$

$$\varkappa = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}$$

die elektrische „Susceptibilität" des Isolators genannt wird. Für alle Isolatoren mit Ausnahme des Vakuums, welches völlig unpolarisierbar ist, besitzt $\varkappa$ einen mehr oder weniger positiven Wert.

Diesem Richtungsbestreben der Dipole unter der Einwirkung eines äußeren Feldes wirkt die kinetische Energie der Moleküle entgegen, und aus dem Widerstreit der beiden Kräfte bildet sich ein Gleichgewicht heraus, das unter der Voraussetzung nicht zu starker Felder durch die sogenannte „statische" Dielektrizitätskonstante charakterisiert ist.

---

[1]) s. Planck, Theorie der Elektrizität.

Die weitere Verfolgung dieser Theorie führte zu dem bekannten Clausius-Mossotischen Ausdruck für die spezifische Refraktion

$$R = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d},$$

der eine von Druck, Temperatur und Aggregatzustand unabhängige Materialkonstante darstellen soll.

Setzen wir nunmehr das Dielektrikum der Einwirkung eines Wechselfeldes aus, so zeigt sich, daß die statisch bestimmte D.-K. unter diesen Verhältnissen nicht mehr konstant ist, daß sie vielmehr nicht unerheblich von der Frequenz und der Viskosität des Dielektrikums abhängig ist.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen und der damit in Zusammenhang stehenden Temperaturabhängigkeit der D-K. wurde nun von Debye[1]) eine Theorie der Dielektrika im Wechselfelde aufgestellt[2]). Diese Theorie geht von der Annahme aus, daß die Molekeln des Dielektrikums bereits im normalen Zustande, d. h. auch bei Abwesenheit eines äußeren Feldes polarisiert sind. Debye sagt hierüber in seiner, leider Torso gebliebenen, Arbeit[3]) („Einige Resultate einer kinetischen Theorie der Isolatoren"): „Im Innern der Isolatoren sind nicht allein elastisch gebundene Elektronen, sondern auch fertige Dipole von konstantem Moment vorhanden."

Diese Theorie vermag nun in ihrer Anwendung auf Flüssigkeiten in recht befriedigender Weise die vornehmlich im Gebiete kurzer elektrischer Wellen beobachtete anormale Absorption und Dispersion zu erklären. Die statische D-K.

---

[1]) Debye, Phys. Ztschr. 13, 97, 1912, und Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 777, 1913.

[2]) Um Mißverständnissen vorzubeugen, sei betont, daß die Debyesche Theorie selbstverständlich nur für das Gebiet der elektrischen Wellen Gültigkeit hat und sich keineswegs etwa auf die ultraroten, optischen oder ultravioletten Frequenzen erstreckt.

[3]) Anmerk. während der Korrektur: Ein ausführlicher zusammenfassender Bericht aus der Feder Debyes ist kürzlich in Bd. VI des Handbuches der Radiologie erschienen.

ist vor allem durch das Moment der Dipole bedingt. Daneben liefern aber auch noch die aus ihrer Ruhelage verschobenen quasielastisch gebundenen Elektronen einen, wenn auch kleinen Beitrag zu dieser D-K.[1])

Unter der Einwirkung eines Wechselfeldes, insbesondere sehr hoher Frequenzen, werden die Dipole nicht mehr Zeit haben, sich einzustellen, und schließlich werden nur noch die Elektronen für die Dispersionserscheinungen in Frage kommen. Sinkt aber die Frequenz des Wechselfeldes auf einen Wert, der der Eigenfrequenz der Dipole gleichkommt oder ihn unterschreitet, so werden diese zu Schwingungen angeregt, die sich in einer anormalen Absorption zu erkennen geben. Unter Berücksichtigung von Feldstärke, Viskosität und Temperatur berechnet D e b y e diejenige Frequenz, bei der anormale Absorption und Dispersion zu erwarten sein werden.

Bei dem weiteren Ausbau seiner Theorie kommt D e b y e dann zu einem Ausdruck, der eine Vervollständigung der Clausius-Mossottischen Formel für die spezifische Refraktion darzustellen scheint:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{T}{d} = a + b \cdot T$$

Diese Formel besagt, daß das Produkt des charakteristischen Ausdrucks $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{1}{d}$ mit der absoluten Temperatur T eine lineare Funktion dieser absoluten Temperatur ist. In dieser Gleichung mißt das Glied b den von den Verschiebungselektronen herrührenden Teil der Refraktion, während in dem temperaturabhängigen Gliede a/T der Einfluß der permanenten Dipole berücksichtigt ist.

[1]) Vergl. hierzu die Definitionen betreffend Elektronenpolarisation, Atompolarisation und Orientierungspolarisation bei L. Ebert. Zeitschr. phys. Chem. 113, 1, 1924.

Trägt man den Ausdruck $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot T$ (Debye arbeitet mit der weniger strengen Formel $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot T = a+bT$, indem er die Dichte nicht mitberücksichtigt) als Ordinate gegen die absolute Temperatur als Abscisse auf, so erhält man (wenigstens bei dem von Debye herangezogenen Beobachtungsmaterial) eine Gerade. Die Neigung dieser Geraden gegen die horizontale Achse wird bedingt durch die Verschiebungselektronen, die auf der Ordinate von dieser Geraden bei $T = 0$ abgeschnittene Höhe ist gleich a.

Nun erhalten wir für a, wenn wir annehmen, daß alle Moleküle mit demselben festen Moment m ausgestattet sind, und daß ferner N die Anzahl der Moleküle pro ccm darstellt, die Beziehung

$$a = \frac{N \cdot m^2}{9\,k}$$

Hier stellt k eine universelle Konstante, die sog. Planck-Boltzmannsche Zahl, dar. Aus dieser Formel erhalten wir dann für das elektrische Moment m den Ausdruck

$$m = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \sqrt{\frac{k \cdot a}{N}}$$

Nach den von Debye an einer Anzahl von Flüssigkeiten (Alkoholen, Äthern, aromatischen Verb.) angestellten Berechnungen ist die Größenordnung dieses Moments mit 10^{-19} bis 10^{-18} cm $^{5/2}$ g $^{1/2}$ sek. $^{-1}$ zu veranschlagen.

Man kann nun verschiedene Kriterien für die Auffindung von Dipolflüssigkeiten aufstellen. Nach Debye[1]) liegt eine Dipolflüssigkeit vor: 1. wenn die Maxwellsche Beziehung zwischen der D-K. und dem elektrischen Brechungsindex $\varepsilon = n^2$ nicht erfüllt ist, oder 2. wenn man

[1]) Debye, Phys. Ztschr. 21, 178, 1920.

eine anormale Temperaturabhängigkeit beobachtet, oder 3. wenn das Molekül anormale Absorption und Dispersion im Drudeschen Sinne zeigt.

Es hat sich herausgestellt, daß die meisten Flüssigkeiten Dipolcharakter tragen, d. h. daß die Schwerpunkte der elektrischen Ladungen ihrer Moleküle nicht zusammenfallen. Eine Ausnahme macht Benzol, welches höchst wahrscheinlich keine Dipole enthält.

Eine experimentelle Prüfung der Debyeschen Theorie kann von verschiedenen Gesichtspunkten ausgehen. In der Hauptsache war es natürlich die Beobachtung der Temperaturabhängigkeit der D-K., die zur experimentellen Untersuchung herausforderte. Es entstand in der Folgezeit eine verhältnismäßig umfangreiche Literatur. Als Ergebnis dieser Untersuchungen kann wohl hervorgehoben werden, daß die von Debye vorausgesagte lineare Temperaturabhängigkeit der D-K. nicht völlig bestätigt werden konnte. Ich erinnere in diesem Zusammenhang an den von R. Gans und H. Isnardi[1]) versuchten Ausbau der Theorie durch Berücksichtigung der von Debye vernachlässigten Molekularfelder, d. h. der Dichte (s. o.).

Der fruchtbare Gedanke Debyes war die Hypostasierung der fertigen Dipole in den Flüssigkeiten. Einen direkten Nachweis ihrer Existenz konnte Lertes[2]) durch Feststellung des von Born[3]) vorausgesagten Dipolrotationseffektes dielektrischer Flüssigkeiten in hochfrequenten elektrostatischen Drehfeldern erbringen.

Für das vorliegende Thema sind zwei Arbeiten von Wichtigkeit, die die Untersuchung des Einflusses eines starken äußeren Feldes auf ein Dielektrikum zum Gegenstande haben. Es sind die Arbeiten von Ratnovsky[4]) und

[1]) R. Gans und H. Isnardi, Phys. Ztschr. 22, 230, 1921, und Ztschr. f. Phys. 9, 153, 1922.
[2]) P. Lertes, Ztschr. f. Phys. 6, 56, 1921.
[3]) Born, ebenda 1, 22, 1920.
[4]) Ratnovsky, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 497, 1913.

Herweg[1]). Beweiskräftig ist vor allem die Arbeit des letzteren. Die Theorie läßt voraussehen, daß bei Anlegung eines starken elektrischen Feldes an einen das betreffende Dielektrikum enthaltenden Kondensator die Dipole des Dielektrikums sich einstellen müssen und infolgedessen die D-K. eine Abnahme zeigen muß.

Herweg entwickelt unter Verwendung der Debyeschen Formeln einen Ausdruck für $\Delta \varepsilon$, d. h. für die Abnahme der D-K. unter dem Einfluß eines bestimmten Feldes, der mit seinen experimentellen Resultaten recht gute Übereinstimmung zeigt. (Die Formel von Herweg gilt freilich exakt nur für verhältnismäßig kleine Feldstärken. Er arbeitet mit Spannungen von 6000 bis 10 000 Volt.).

In Elektrolytlösungen haben wir ganz ähnliche Verhältnisse. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß in der Nähe eines Ions Feldstärken von der Größenordnung 10^6 Volt auftreten können.

Unter der Einwirkung derartiger Felder werden nun die Dipole des Lösungsmittels auf das Ion hin gerichtet und festgelegt, d. h. es herrscht in der Nähe des Ions eine sehr niedrige D-K. Hieraus resultiert eine Abnahme der D-K. des Lösungsmittels unter der Einwirkung des Elektrolyten. Nun rückt das Existenzgebiet freier „Elementar"-Ionen nach der Nernst-Thomsonschen Regel[2]) zu immer höheren Konzentrationen hinauf, je größer die D-K. des Solvens wird. Wir können also voraussagen, daß in Lösungsmitteln mit hoher D-K, d. h. in Lösungsmitteln, in denen vornehmlich freie Ionen existieren, im allgemeinen mit einer Abnahme der D-K. unter dem Einfluß dieser Ionen zu rechnen sein wird, sofern wir es wirklich mit freien Einzel-Ionen zu tun haben, und nicht etwa mit komplexen Ionen.

---

[1]) Herweg, Ztschr. f. Phys. 3, 36, 1920.

[2]) Nernst, Ztschr. f. Phys. Chem. 13, 531, 1894, und Lehrb. d. Theor. Chem. 8/10. Aufl. S. 432; Thomson, Phil. Mag. 36, 320, 1893.

Gehen wir nunmehr von den Einzel-Ionen zu den Komplex-Ionen über, so verändern sich die Verhältnisse grundsätzlich. Während im Wasser vornehmlich freie Ionen vorliegen, ist die Ionisierungstendenz in nichtwässerigen Lösungsmitteln mit niederiger D-K. bedeutend geringer[1]). In nichtwässerigen Lösungen wird daher der gelöste Stoff (abgesehen vom Gebiete äußerster Verdünnung) vornehmlich in assoziierter Form vorhanden sein. Nach Walden (l. c. S. 310) beträgt z. B. für die Lösungen von Tetrapropylammoniumjodid in Chloroform (V. ca. 10 l) der Assoziationsgrad 4 bis 6, d. h. 4 bis 6 Moleküle des Salzes sind zu einem neuen Gebilde zusammengetreten.

Derartig hochpolymere Körper zerfallen nun bei der Dissoziation nicht sogleich in die freien Einzelionen, sondern sind einer Stufendissoziation unterworfen. Die Produkte dieser Stufendissoziation bezeichnet man als Komplex-Ionen.

Für Silbernitrat in Pyridin ist z. B. von Abegg und Neustadt[2]) folgende Stufendissoziation durch Überführungsmessungen wahrscheinlich gemacht worden:

$$(Ag\,NO_3)_x \rightleftarrows Ag_x\,(NO_3)_{x-1}^{\cdot} + NO_3'$$
$$\rightleftarrows (Ag_x\,(NO_3)_{x-2})^{\cdot\cdot} + 2NO_3'$$

Ganz entsprechend kann man z. B. für polymeres Tetrapropylammoniumjodid ebenfalls Stufendissoziationen annehmen:

$$(N\,(C_3\,H_7)_4\,J)_x \rightleftarrows [N\,(C_3\,H_7)_4]_x\,J_{x-1}^{\cdot} + J' \text{ u. s. w.}$$

Nach I. I. Thomson[3]) haben alle assoziierten Stoffe Dipolcharakter. Übertragen wir diese Anschauung auf die Komplex-Ionen, so können wir annehmen, daß auch bei

---

[1]) Walden, Molekulargrößen v. Elektrolyten, S. 312, 1923.
[2]) Abegg und Neustadt, Ztschr. f. Phys. Chem. 69, 486 1909.
[3]) I. I. Thomson, Phil. Mag. 27, 757, 1914.

ihnen die Schwerpunkte der elektrischen Ladungen nicht zusammenfallen, daß sie vielmehr Dipole darstellen. Die Komplex-Ionen würden also Gebilde sein, die positive und negative Bestandteile enthalten (s. obiges Schema), doch so, daß an einer Stelle eine Überschußladung sitzt. Liegt diese Stelle nicht genau im Zentrum, so muß das ganze Gebilde ein Dipol sein. Es ist klar, daß in solchen Fällen viel größere Dipolmomente auftreten können, als bei Molekülen mehr homöopolaren Charakters.

Berechnungen von Born und Heisenberg[1]) machen es wahrscheinlich, daß unter solchen Verhältnissen Dipolmomente mindestens von der Größenordnung 10^{-17} auftreten können, d. h. Dipolmomente, die die von Debye berechnetem Momente um mehr als eine Zehnerpotenz übertreffen[2]).

Das Existenzgebiet derartiger komplexer Ionen rückt nun (s. o.), wie es namentlich die Forschungen von P. Walden gezeigt haben, zu um so größeren Verdünnungen vor, je kleiner die D-K. des Solvens ist. In Lösungsmitteln mit niedriger D-K. haben wir also bei nicht zu kleinen Konzentrationen vornehmlich Komplex-Ionen (freilich oft der verschiedensten Art) vor uns. Das Gebiet der sog. verdünnten Lösungen wird auf diese Weise um so weiter hinausgeschoben, je niedriger die D-K. des Solvens ist.

Mit Hilfe dieser Vorstellungen gehen wir nun an die Besprechnung des oben wiedergegebenen experimentellen Materials heran.

Betrachten wir die verschiedenen Kurven, so muß als allgemeines Resultat hervorgehoben werden, daß die Messungen von P. Walden (l. c.) unter Verwendung einer grundsätzlich anderen Methode weitgehend bestätigt werden konnten. In den Lösungsmitteln mit der D-K. bis 12,5

---

[1]) Born und Heisenberg, Ztschr. f. Phys. 23, 407, 1924.
[2]) s. a. L. Ebert, Ztschr. Phys. Chem. 113, 24, 1924.

(Pyridin) ist eine Zunahme der D-K. unter dem Einfluß gelöster Elektrolyte mit Sicherheit nachgewiesen worden. Nach den eben entwickelten Vorstellungen glaube ich nicht fehlzugehen, wenn ich diese Zunahmen dem Einfluß der großen Dipolmomente der in diesen Lösungen vorhandenen Komplex-Ionen zuschreibe.

Betrachten wir nun aber die Kurven genauer, so können wir bei ihnen eine höchst charakteristische Form feststellen. Bei allen Lösungsmitteln finden wir im Anfang eine Abnahme der D-K. Mit zunehmender Konzentration des Elektrolyten steigt die Kurve jedoch wieder an und erhebt sich in den meisten Fällen über die D-K. des reinen Lösungsmittels (eine Ausnahme hinsichtlich der Abnahme der D-K. bei hohen Verdünnungen machen die Messungen in Anilin. Ich komme hierauf noch weiter unten zurück).

Ich möchte diesen Kurvenverlauf: Abnahme der D-K. bei großen Verdünnungen und Wiederansteigen mit zunehmender Konzentration, als den „normalen" Verlauf bezeichnen. Ein solcher „normaler" Verlauf liegt in den Messungen in Chloroform (Chlorbenzol?), Äthylanilin, Dichlorbenzol und im wesentlichen auch noch im Tetrachloräthan vor. Für ein, freilich nicht sehr typisches Salz, das Diäthylaminhydrochlorid, konnte dieser Verlauf auch in Pyridin verifiziert werden. Die Abnahme im Anfang der Kurve, also bei den großen Verdünnungen, stimmt mit der Voraussage überein, die wir für die Wirkung der freien Einzel-Ionen (im Gegensatz zu den Komplex-Ionen) auf die D-K. des Lösungsmittels gemacht haben. Es scheint mir nicht ungerechtfertigt zu sein, aus dieser Abnahme umgekehrt auf die vorzugsweise Existenz von freien Ionen in diesem Verdünnungsgebiet zu schließen. Es dürfte hier derselbe Effekt vorliegen, den man, makroskopisch gewissermaßen, als Elektrostriktion bezeichnet.

Mit zunehmender Konzentration gelangen wir dann in das Gebiet der komplexen Ionen, die infolge ihres großen

Dipolmomentes einen positiven Beitrag zur D-K. des reinen Lösungsmittels liefern, d. h. diese zu erhöhen bestrebt sind. Aus diesen beiden widerstreitenden Tendenzen ergibt sich die charakteristische Form der Kurven:

Wären nur freie Ionen vorhanden, so würde die D-K. des Solvens mit zunehmender Konzentration immer mehr abnehmen. Dieser absteigende Ast der Kurve konnte in einzelnen Fällen realisiert werden, wie z. B. beim Dichlorbenzol, in dem bis zu genügend hohen Verdünnungen noch anstandslos gemessen werden konnte.

Andererseits werden neben den freien Ionen auch immer schon Komplex-Ionen vorhanden sein, die die Tendenz haben, die D-K. des Lösungsmittels zu erhöhen. Wären nur Komplex-Ionen vorhanden, so müßten wir einen Kurvenverlauf erhalten ähnlich dem der ersten Messung in Chloroform (oder auch in Anilin); diese Kurve ist im Schaubild gestrichelt wiedergegeben; d. h. die Kurve müßte von Anfang an ansteigen.

Aus diesen beiden Extremen resultiert nun, wie auch aus beistehender Skizze zu ersehen ist, die charakteristische Form der Kurven: im Anfang sinkt die D-K. bis zu einem Minimum und steigt dann wieder an. Auf die charakteristische Abhängigkeit der Minima von der D-K. des Solvens komme ich weiter unten zu sprechen.

Ich muß hier zunächst noch etwas näher auf die in verschiedenen Fällen beobachteten Abweichungen von dem beschriebenen Schema eingehen.

Schon bei den weiter vorne mitgeteilten Meßresultaten machte ich auf die eigentümlichen Formänderungen der Kurven in gewissen Fällen aufmerksam. Ich meine hier die eben zitierte Kurve in Chloroform (Meßreihe Nr. 1 p. 45)

und die Messungen in Anilin (p. 51). Ich glaube nicht fehlzugehen, wenn ich dieses Ansteigen der Kurve vor dem Durchlaufen eines Minimums auf den Feuchtigkeitsgehalt der Lösung zurückführe. Durch fortgesetzte, immer erneute Trocknung und Entwässerung gelang es endlich auch im Chloroform die vermutete Abnahme einwandfrei festzustellen. Bei Anilin hatten diese Versuche keinen Erfolg. Ich möchte diesen Mißerfolg (wie schon vorne erwähnt) der mangelhaften Beschaffenheit des Lösungsmittels zuschreiben (es stand mir nur technisches Anilin zur Verfügung). Zur weiteren Klärung dieser Frage müßten die Versuche noch einmal mit reinstem, aus der Sulfatverbindung hergestelltem Anilin wiederholt werden. Beweiskräftig hingegen scheinen mir die Chloroformmessungen zu sein, da in diesem Lösungsmittel von Anfang an systematisch auf die Entfernung auch der letzten Feuchtigkeitsspuren hingearbeitet wurde; es trat hierauf der erwartete Effekt ein.

Indessen möchte ich Wasserspuren nicht allein für das zu frühe Ansteigen der ε-$\sqrt[3]{c}$-Kurve verantwortlich machen. Ich weise hier z. B. auf die beiden Meßreihen in Dichlorbenzol hin. Bei Nr. 2 liegt das Minimum bedeutend höher als bei Nr. 1, und der zuletzt gemessene Punkt erhebt sich sogar über die D-K. des reinen Solvens. Der Unterschied zwischen den beiden Messungen besteht darin, daß zu der zweiten Messung ein weniger „reines" Lösungsmittel zur Verwendung gelangte als zu der ersten Messung. Die bei der zweiten Messung verwendete Lösung war aus der zweiten, weniger konstant siedenden, und innerhalb dreier Grade übergehenden Fraktion hergestellt worden, während zur Herstellung der ersten Lösung nur der innerhalb eines halben Grades um den vorschriftsmäßigen Siedepunkt übergehende Anteil benutzt wurde. Da nicht anzunehmen ist, daß die höher siedende Fraktion wasserhaltiger ist, als die niedriger siedende, so möchte ich die beobachtete Erhöhung des Minimumpunktes und die damit verbundene Verschiebung

der Kurve mit irgendwelchen nicht näher bekannten „Verunreinigungen“ in Verbindung bringen. Diese „Verunreinigungen“ vermögen Anlagerungsprodukte mit Dipolcharakter zu bilden, so daß so die vorzeitige Erhöhung der D-K. zu erklären ist.

Den Einfluß des Feuchtigkeitsgehaltes auf den Kurvenverlauf könnte man vielleicht in folgender Weise erklären:

Bei den großen Verdünnungen sind zunächst in der Hauptsache freie Einzel-Ionen vorhanden, die infolge der richtenden Wirkung ihres Feldes auf die Dipole des Lösungsmittels eine Abnahme der D-K. verursachen. Sind nun aber Spuren von Wasser zugegen, so werden diese, da Wasser vermutlich ein sehr großes Moment hat, vorzugsweise von dem Ion angezogen (aus der Solvatation wird so im besonderen eine Hydratation). Ist das Ion durch die Dipole des Wassers abgesättigt, so werden die Dipole des Solvens nicht mehr beeinflußt[1]). Nunmehr tritt der andere Effekt in reiner Form zutage: die neben den freien Einzel-Ionen vorhandenen Komplex-Ionen vermögen jetzt mehr zur Geltung zu kommen und werden nun durch ihr eigenes großes Dipolmoment die Kurvenform bestimmen, d. h. sie werden einen Anstieg der D-K. verursachen. Wäre genügend Wasser vorhanden, um alle freien Ionen „abzuschirmen“, so müßte die reine, nur durch die Komplex-Ionen verursachte Kurve hervortreten, und bei zunehmenden Feuchtigkeitsgehalt würde diese nun nicht mehr verändert werden.

[1]) Um diese selektive Wirkung der Ionen zu erklären, könnte man vielleicht auch die Untersuchungen von Malmström (Ztschr. f. Elektrochm. 11, 1905) und von Baur (ebenda 11., 1905 und 725, 1906) heranziehen; nach diesen Autoren verteilt sich ein Elektolyt zwischen zwei Lösungsmitteln im Verhältnis der D-Konstanten dieser Lösungsmittel (in unserem Falle Solvens-Wasser).

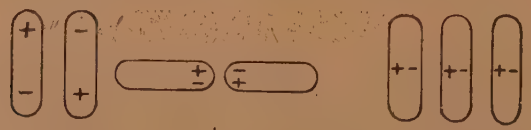
$$\frac{C_1^{1/3}}{C_2^{1/3}} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon}$$

Ob die hier entwickelte Anschauung das Richtige trifft, möchte ich jetzt noch nicht entscheiden. Es müßten zu diesem Zwecke noch besondere Untersuchungen über den Feuchtigkeitseinfluß vorgenommen werden, etwa durch Beobachtung der Wirkung absichtlich zugesetzten Wassers. Bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse läßt sich hierüber noch nichts Genaueres aussagen.

Auf einen Punkt muß hier aber noch etwas näher eingegangen werden. Der Feuchtigkeitsgehalt des Lösungsmittels gibt sich, wenigstens solange er sich in mäßigen Grenzen hält[1]) und innerhalb der von mir erzielten Meßgenauigkeit in keiner Weise in einer Veränderung der D-K. des Lösungsmittels selbst zu erkennen (man hätte z. B. eine Erhöhung der D-K. evt. nach der Mischungsregel erwarten können). Dieser Befund deutet darauf hin, daß das Wasser, sofern es wirklich die Ursache der oben beschriebenen Erscheinung ist, nicht in seiner gewöhnlichen Form in dem Lösungsmittel vorhanden ist.

Zur Erklärung dieser Tatsache möchte ich eine Bemerkung von Ebert[2]) heranziehen. Ebert behandelt in seiner Arbeit über „Die Bedeutung der dielektrischen Polarisation in reinen Stoffen und in Mischungen“ auch die Möglichkeit der Dipolassoziation.

Zwei oder mehrere Dipole können sich in verschiedener Weise mit verschiedenem Effekt assoziieren:



In den beiden Fällen a) und b) führt die Assoziation zu einer Vernichtung des Dipolmoments, während im Fall c)

[1]) Es waren doch auch die hier als „wasserhaltig“ bezeichneten Lösungsmittel mit Trocknungsmitteln behandelt und abdestilliert.

[2]) L. Ebert, Ztschr. Phys. Chem. 113, 1, 1924.

das Dipolmoment möglicherweise verstärkt in Erscheinung tritt. Doch sind nach Ebert die Fälle a) und b) häufiger als Fall c).

Die Wasserspuren in den von mir untersuchten Lösungsmitteln könnten nun in Form von assoziierten Dipolen etwa nach dem Schema a) vorhanden sein. Das in normalem Zustande in einer sehr hohen D-K. sich bekundende Dipolmoment des Wassers wäre auf diese Weise nahezu vollständig vernichtet, und die Wasserspuren könnten infolgedessen auch keine meßbare Erhöhung der D-K. des Lösungsmittels bewirken.

Nun bestehen aber bei derartigen Assoziationsvorgängen immer Gleichgewichte. Unter dem Einfluß der Ionen wird das Gleichgewicht nach der Richtung der freien Dipole hin verschoben; diese verbinden sich sofort nach ihrem Entstehen mit dem Ion und kommen so wiederum nicht zur Geltung. Es entfällt somit auch der sonst gegen meine eben gegebene Erklärung zu erhebende Einwand, daß die selektive Hydratisierung der Ionen zwar die Festlegung der Lösungsmitteldipole verringert, aber andererseits durch Herausfangen der zunächst für besonders wirksam gehaltenen Wasserdipole wiederum D-K-vermindernd wirkt.

Neben dieser also vermutlich durch den Wassergehalt verursachten Veränderung der „normalen" Kurvenform können wir bei der Durchsicht des Materials noch einige andere sehr bemerkenswerte Erscheinungen beobachten. Ich meine hier die vornehmlich in Tetrachloräthan und Äthylenchlorid gefundenen weiteren Maxima und Minima. Die beiden in Anilin beobachteten Maxima möchte ich hier beiseite lassen, da sie nicht reproduziert werden konnten.

Die Herkunft dieser Maxima und Minima ist ungewiß. Höchst wahrscheinlich haben wir es hier mit irgendwelchen, vorläufig nicht näher bekannten, labilen Gleichgewichten zu tun. Sollten diese Minima auf anormale Absorption im Debyeschen Sinne zurückzuführen sein, so müßten Disper-

sionsmessungen hierüber Auskunft geben können. Bei Anwendung anderer Frequenzen müßten die Minima sich in charakteristischer Weise verschieben. Die vorliegenden Messungen allein können über die Ursache dieser merkwürdigen Abweichungen von dem „normalen" Kurvenverlauf keinen Aufschluß geben. Außer den bereits erwähnten Dispersionsmessungen müßten, wie auch schon vorne bei den Meßresultaten bemerkt, osmotische Messungen, Leitfähigkeitsmessungen, Messungen der Oberflächenspannung, der Temperaturkoeffizienten u. dergl. herangezogen werden.

Wie dem nun auch sein möge, der typische Verlauf der ε-$\sqrt[3]{c}$-Kurve scheint mir nach den hier mitgeteilten Messungen nunmehr festzustehen.

Bisher haben wir nur den Kurvenverlauf in je einem Lösungsmittel beobachtet. Zu sehr bemerkenswerten Ergebnissen kommen wir aber, wenn wir die Abhängigkeit des Kurvenverlaufs von der D-K. der untersuchten Lösungsmittel betrachten. Ordnen wir die Lösungsmittel nach aufsteigender D-K., so sehen wir, daß die gefundenen Abnahmen immer mehr die Zunahmen überwiegen. Nehmen wir das typische starke Salz $N(C_3H_7)_4J$, so können wir in Tetrachloräthan ($\varepsilon = 8{,}2$) eben noch den Anstieg beobachten, kaum noch in Äthylenchlorid ($\varepsilon = 10{,}00$) und gar nicht mehr in Pyridin ($\varepsilon = 12{,}5$).

Nach der Nernst-Thomsonschen Regel (s. o. l. c.) ist der Dissoziationsgrad (alter Bezeichnung) abhängig von der Größe der D-K. des Lösungsmittels; und zwar nimmt er für die gleiche Elektrolytkonzentration um so mehr zu, je höher die D-K. des Lösungsmittels ist.

Betrachten wir andererseits einen und denselben Elektrolyten bei demselben Dissoziationszustand in einer Schar von Lösungsmitteln (s. z. B. die Arbeiten von P. Walden), so können wir nach P. Walden[1]) die Regel aufstellen, daß

[1]) P. Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen Kap. X.

die D-K. des Lösungsmittels direkt proportional der dritten Wurzel aus der Konzentration des gelösten Elektrolyten bei dem betreffenden Dissozoationszustand ist (bezw. umgekehrt proportional der dritten Wurzel aus der Verdünnung).

$$\frac{\varepsilon}{\sqrt[3]{c}} = \varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = \text{konst.}$$

Diese Beziehung stellt gewissermaßen den quantitativen Ausdruck für die Nernst-Thomsonsche Regel dar.

Sehen wir uns nunmehr die Lage des ersten Minimums in den verschiedenen Lösungsmitteln an, so erkennen wir, daß mit zunehmneder D-K. das Minimum sich zu immer höheren Konzentrationen hin verschiebt. Gehen wir noch weiter mit der D-K. herauf, so wird die Leitfähigkeit und damit die Dämpfung der Schwingungen im Resonanzkreis schließlich so groß, daß wir keine Messungen mehr vornehmen können. Wir werden so am Ende nur noch den absteigenden Ast und überhaupt keinen Anstieg mehr beobachten. Extrapolieren wir unsere Vorstellungen auf das am meisten umstrittene Objekt, das Wasser, mit der D-K. $\varepsilon = 81$, so werden wir voraussagen können, daß wir mit den gegenwärtigen Meßmethoden im Wasser nur noch eine Abnahme der D-K. beobachten werden.

Nach der oben mitgeteilten Analyse der ε-$\sqrt[3]{c}$-Kurve scheint mir die Annahme nicht unwahrscheinlich zu sein, daß der untersuchte Elektrolyt sich in den Minimumpunkten jeweils in demselben Dissoziationszustand befindet, d. h. in diesen Punkten treten erstmalig neben Einzel-Ionen auch Komplex-Ionen in merklicher Menge auf. Aus dieser Voraussetzung kann man die Berechtigung zur Anwendung der Waldenschen Regel auf den vorliegenden Fall herleiten.

Folgende tabellarische Zusammenstellung möge als Beleg für die Richtigkeit der entwickelten Vorstellungen dienen.

Als Elektrolyt wurde das Tetrapropylammoniumjodid, der Typus eines starken binären Salzes verwendet. Eine Ausnahme macht nur das Dichlorbenzol, in welchem nicht das Jodid, sondern das Tetraäthylammoniumpikrat gemessen wurde. Doch sind beide Salze als demselben Typus angehörend, einander gleichzustellen.

$V_{min.}$ bedeutet diejenige Verdünnung, bei der das Minimum beobachtet wurde. Dieser Punkt ist noch mit einiger Unsicherheit behaftet, da eigentlich nur in zwei Fällen dieses Minimum mit völliger Sicherheit festgestellt werden konnte, nämlich bei Äthylanilin und bei Dichlorbenzol Die anderen $V_{min.}$-Punkte sind interpoliert worden. Für ε wurden die üblichen D-Konstanten angenommen.

Elektrolyt: $N(C_3H_7)_4J$ (bezw. $N(C_2H_5)_4OC_6H_2(NO_3)_2$.)

Lösungsmittel	ε	$V_{min.}$	$\varepsilon \cdot \sqrt[3]{V_{min.}} \backsim$ konst.
Chloroform	4,95	> 15000	> 122
Äthylanilin	5,76	13000	135
Dichlorbenzol	7,50	5700	134
Tetrachloräthan	8,20	ca. 4000	130
Äthylenchlorid	10,00	ca. 2500	136
Pyridin	12,50	1300	137
			Mittel = 134,4

Man erkennt aus dieser Tabelle, daß die Konstanz des Produktes $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{V_{min.}}$ sich vorzüglich bestätigt.

Die Zusammenstellung ist zwar, wie schon bemerkt, nicht ganz frei von Willkür hinsichtlich der Wahl von $V_{min.}$, doch ist der Gang in der Verschiebung des Minimums ganz unverkennbar. Der Wert von $V_{min.}$ für Chloroform liegt wahrscheinlich nicht unbeträchtlich oberhalb 15000 l. Nehmen wir etwa 20 000 l als richtig an, so würden wir für

obigen Ausdruck den Wert 134 erhalten, also in Übereinstimmung mit den übrigen Werten stehen.

Unterstellen wir die Gleichung

$$\varepsilon \cdot \sqrt[3]{V_{min.}} = \text{Konst.} = 134{,}4$$

als richtig, so können wir nunmehr mit Hilfe der Konstanten diejenige Verdünnung ausrechnen, bei der das Minimum in einem Lösungsmittel beliebiger D-K. auftreten muß. Für Wasser z. B. würden wir folgenden Wert erhalten:

$$\frac{k^3}{\varepsilon^3} = V_{min.} = \frac{134{,}4^3}{81^3} \quad 4{,}6\ l$$

d. h. erst von einer Verdünnung von 4,6 l an können wir auf den aufsteigenden Ast der ε-$\sqrt[3]{c}$-Kurve gelangen. Da bei derartigen Konzentrationen wohl nahezu alle gegenwärtigen Meßmethoden versagen werden, so können wir im Wasser immer nur eine Abnahme der D-K beobachten, unter der Voraussetzung, natürlich, daß wir typische starke Elektrolyte im Wasser untersuchen. Dieses Resultat bildet eine Bestätigung der neueren Messungen der D-Konstanten von wässerigen Lösungen, die ja alle eine Abnahme der D-K. erkennen lassen (Lattey, Sommer l.c.). Es ist bemerkenswert, daß nach unserer Rechnung der Minimumpunkt für Wasser in einer Gegend liegt, wo nach allen unseren bisherigen Kenntnissen die Gesetzmäßigkeiten der „verdünnten Lösungen", z. B. bei den Leitfähigkeitsmessungen das Kubikwurzelgesetz, deutlich aufhören.

Zusammenfassend können wir folgende Aussagen über die Lage des Minimums in einem Solvens machen:

1. Die Lage des Minimums ist abhängig von der Konzentration des gelösten Elektrolyten.

2. Die spezielle Natur des Elektrolyten wird kaum von Einfluß auf die Lage des Minimums zur $\sqrt[3]{c}$-Achse sein, sofern es sich immer um denselben Typus, also z. B. immer um ein starkes binäres Salz handelt.

3. Die Lage des Minimums wird von der Temperatur abhängig sein, doch sind über diesen Punkt noch nähere Untersuchungen anzustellen.

4. Die relative Tiefe oder Höhe des Minimums (d. h. seine Lage zur ε-Achse) ist noch nicht eindeutig bestimmt. Hier werden voraussichtlich neben der D-K. des Solvens die Größe des Dipolmoments seiner Moleküle, seine Viskosität (Temperatureinfluß) sowie die Größe der Ionen (Ionendurchmesser bezw. Ionenvolum) und der Solvatationsgrad eine Rolle spielen. Auch dieser Punkt bedarf noch der weiteren Klärung.

Dies ganz allgemeine Resultat kann aber doch wohl ausgesprochen werden: auf Grund der hier mitgeteilten Messungen überblicken wir nunmehr das Gesamtverhalten der Lösungsmittel soweit es für das zur Diskussion stehende Problem in Frage kommt.

Es bleiben noch einige Worte zu sagen über die aus den vorliegenden Messungen sich ergebende Abhängigkeit der beobachteten Erscheinungen von dem Typus der untersuchten Salze.

Unter Typus soll hier immer nur die Zugehörigkeit zu einer Salzklasse verstanden werden, deren Glieder durch gleiche Stärke hinsichtlich ihres elektrochemischen Verhaltens gekennzeichnet sind. In Übereinstimmung damit steht (soweit es sich um Salze substituierter Ammoniumbasen handelt) auch ihre Klassifizierung nach den Regeln der organischen Chemie, nämlich ihre Einteilung in primäre, sekundäre, tertiäre und quaternäre Verbindungen.

Zum Typus der starken binären Salze rechnet man allgemein die quaternären Verbindungen. Diese sind in der Hauptsache in zwei typischen Vertretern, dem Tetrapropylammoniumjodid und dem Tetraäthylammoniumpikrat, in der vorliegenden Untersuchung herangezogen worden.

Als Typus eines schwächeren Salzes kam in der Hauptsache das Diäthylaminhydrochlorid zur Verwendung. Schließlich wurde in einem Lösungsmittel ein anorganisches Salz, das Ammoniumjodid, untersucht. Es nimmt hinsichtlich seines elektrochemischen Verhaltens (wie bereits früher erwähnt) eine Mittelstellung zwischen den starken quaternären und den schwächeren sekundären Salzen ein.

Aus den Messungen des Diäthylaminhydrochlorids in Chloroform, Anilin und Pyridin können wir entnehmen, daß auch bei diesem Salze eine Erhöhung der D-K., oft sogar in recht beträchtlichem Maße beobachtet wird (s. Anilin). Entsprechend dem schwächeren Salzcharakter werden in der Lösung vermutlich weniger freie Ionen existieren als bei den starken Salzen. Eine Abnahme der D-K. unter dem Einfluß des elektrostatischen Feldes dieser Ionen wird daher nur in geringem Maße beobachtet werden können. In der Tat finden wir, wie namentlich der Vergleich der beiden Salztypen in Pyridin lehrt, bei dem sekundären Salz eine bedeutend geringere Abnahme der D-K. als bei dem quaternären Salz. Eine tatsächliche Abnahme der D-K. unter der Einwirkung eines schwächeren Salzes ist nur beim Pyridin beobachtet worden. In diesem Lösungsmittel war der Effekt wegen der im Vergleich mit den anderen Lösungsmitteln größeren Ionisierungstendenz auch in höherem Maße zu erwarten.

Im Chloroform wird überhaupt keine Abnahme gefunden. Ich möchte dies darauf zurückführen, daß zu der Zeit, als diese Messung vorgenommen wurde, die Empfindlichkeit der Apparatur noch nicht groß genug war, um den vermutlich sehr geringen Effekt nachzuweisen.

In Anilin endlich wurde aus den bereits besprochenen Gründen bei keinem Salz eine Abnahme erzielt.

Ferner ist, wie auch Leitfähigkeitsmessungen erkennen lassen, die Zahl der Ionen überhaupt, sowohl der einfachen,

als auch der Komplex-Ionen, bei den schwächeren Salztypen im Vergleich zu den starken Salzen bedeutend geringer. Aus diesem Grunde tritt der Anstieg der D-K. erst bei bedeutend höheren Konzentrationen ein. Die effektive Zunahme jedoch ist auch bei diesen schwächeren Salzen häufig recht beträchtlich. Ich verweise hier besonders auf die Messungen in Anilin.

Dem Diäthylaminhydrochlorid schließen sich hinsichtlich ihres allgemeinen Verhaltens das salzsaure Anilin und das Ammoniumjodid an.

Prinzipiell Neues scheinen bei dem gegenwärtigen Stande der Untersuchung die anderen Salztypen nicht zu bieten; die zeigen dieselben Erscheinungen wie die starken Salze, nur in bedeutend abgeschwächtem Maße.

Erst eine spezielle Untersuchung einer größeren Anzahl von Salzen, die sowohl hinsichtlich ihrer Stärke als auch hinsichtlich ihrer Molekulargröße, Ionengröße und Ionenzusammensetzung variiert werden, könnte neue Erkenntnisse vermitteln.

11. Zusammenfassung.

Fassen wir nunmehr die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit kurz zusammen:

1. Es wird eine Resonanzmethode zur Bestimmung von D-Konstanten von Salzlösungen unter Verwendung hochfrequenter Schwingungen von der Wellenlänge 4,5 m beschrieben.

2. Es werden Kontrollmessungen mitgeteilt, die die Abhängigkeit der Resonanzlage von der Dämpfung betreffen. Eine Verschiebung derselben kann innerhalb der hier eingehaltenen Grenzen nicht beobachtet werden.

3. Es werden die Resultate der Messungen von Tetrapropylammoniumjodid, Tetraäthylammoniumpikrat, Diäthylaminhydrochlo-

rid, Ammoniumjodid und salzsaurem Anilin in den Lösungsmitteln Chloroform, Chlorbenzol, Äthylanilin, Anilin, Dichlorbenzol, Tetrachloräthan, Äthylenchlorid und Pyridin mitgeteilt.

4. Die Messung dieser Salzlösungen ergibt folgenden, als typisch oder normal bezeichneten, Verlauf der ε-$\sqrt[3]{c}$-Kurve: bei geringen Salzkonzentrationen wird eine Abnahme der D-K. unter dem Einfluß des gelösten Elektrolyten beobachtet; hierauf steigt die Kurve mit zunehmender Konzentration wieder an und erhebt sich in den meisten Fällen zu recht beträchtlichen Werten oberhalb der D-K. des reinen Lösungsmittels. Der Anstieg dauert auch bei den höchsten gemessenen Konzentrationen an. Dieser letztere Befund steht in Übereinstimmung mit den Messungen von P. Walden (l. c.).

5. Es wird eine quantitative Beziehung zwischen der D-K. des Lösungsmittels und der dritten Wurzel aus der Verdünnung des gelösten Elektrolyten im Minimumpunkt gefunden. Die Formel bedeutet eine Übertragung der von P. Walden aufgestellten Regel $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = \text{konst.}$ auf den vorliegenden Fall.

6. Der Salzcharakter äußert sich in seiner Einwirkung auf die D-K. der Lösung in der Weise, daß bei den schwächeren Sylztypen (z. B. den sekundären Ammoniumverbindungen) die relative Abnahme nicht so groß ist wie bei den stärkeren Salztypen und daß bei den schwächeren Salzen der Anstieg der ε-$\sqrt[3]{c}$-Kurve erst bei beträchtlich höheren Konzentrationen erfolgt, als bei den starken Salzen.

7. Der normale Verlauf der ε-$\sqrt[3]{c}$-Kurve deutet — unter Berücksichtigung der Debyeschen Dipoltheorie — darauf

hin, daß bei den hier untersuchten schlecht dissoziierenden Medien (wenigstens wenn man sich auf starke Salze beschränkt) in den höchsten Verdünnungen nur Einzel-Ionen existieren, während mit zunehmender Konzentration Komplex-Ionen auftreten, deren Vorhandensein in solchen Lösungen schon lange aus vielen anderen Gründen postuliert wurde.

Zum Schluß ist es mit eine angenehme Pflicht, denjenigen Herren meinen Dank auszusprechen, die mir durch ihre Hilfe die Durchführung der Arbeit ermöglicht haben. An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Walden, sowie Herrn Dr. Ulich, die mir jederzeit bereitwilligst mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben.

Danken möchte ich ferner auch Herrn Prof. Dr. Fürchtbauer und Herrn Dr. Waibel für wertvolle Ratschläge bei dem apparativen Teil der Arbeit.

Und endlich gedenke ich dankbar der Unterstützung, die mir von seiten des Elektrophysik-Ausschusses, der Gesellschaft für drahtlose Telegraphie und des Telegraphentechnischen Reichsamtes zu Berlin zuteil geworden ist.

Lebenslauf.

Ich, Otto Rudolf Joachim Werner, bin am 9. April 1900 in Berlin als Sohn des Geheimen Rechnungsrates Karl Werner geboren. Nach der Pensionierung meines Vaters siedelten meine Eltern im Jahre 1909 nach Rostock über, wo ich anfangs die Große Stadtschule, später das Realgymnasium besuchte. Hier legte ich im Jahre 1918 die Kriegsreifeprüfung ab und trat in den Vaterländischen Hilfsdienst ein. Als Hilfsdienstpflichtiger war ich ein Jahr lang auf der Gewerkschaft Deutscher Kaiser in Hamborn am Rhein tätig.

Mit dem Studium der Chemie begann ich im Sommersemester 1919 an der Universität Rostock, an der ich seither verblieben bin. Mein erstes Verbandsexamen machte ich im Sommersemester 1921, das zweite Verbandsexamen im Sommersemester 1922.